

# **Elektronische Eigenschaften und Morphologie MOMBE-gewachsener ZnO-Schichten**

Dissertation  
zur  
Erlangung eines Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
Im Fach Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin  
vorgelegt von

Dipl. Nat. Stefan Andres  
aus  
Greifswald

Berlin 2008

### **Berichte des Hahn-Meitner-Instituts Berlin (HMI-B)**

Das Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH gibt eine Serie von Berichten heraus, in der Forschungs- und Entwicklungsergebnisse des Instituts mitgeteilt werden. Sie können, soweit sie in Papierform vorliegen, von der Zentralbibliothek angefordert werden.

Die Berichte werden in die entsprechenden Datenbanken der Fachinformationszentren aufgenommen.

Der vorliegende Bericht ist nur online verfügbar.

© Hahn-Meitner-Institut Berlin. Alle Rechte vorbehalten.

ISSN 0936-0891

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH  
Glienicker Straße 100  
D-14109 Berlin

[bibliothek@hmi.de](mailto:bibliothek@hmi.de)

# Elektronische Eigenschaften und Morphologie MOMBE-gewachsener ZnO-Schichten

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Nat. **Stefan Andres**  
geb. 22.04.1979, Greifswald

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin  
Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Prof. Dr. Christian Limberg

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Recardo Manzke
2. Prof. Dr. Dieter Schmeißer
3. PD. Dr. Christian Pettenkofer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2007





*"When all your wishes are granted, many of your dreams will be destroyed."*

Marilyn Manson



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Eigenschaften von Zinkoxid</b>	<b>5</b>
2.1	Kristallstruktur . . . . .	5
2.1.1	Volumenstruktur . . . . .	6
2.1.2	Kristallstruktur ausgezeichneter Oberflächen . . . . .	8
2.2	Elektronische Struktur . . . . .	12
2.2.1	Volumenbandstruktur . . . . .	13
2.2.2	Bandstruktur ausgezeichneter Oberflächen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Photoemission</b>	<b>17</b>
3.1	Prinzip der Photoemission . . . . .	17
3.2	Das Drei-Stufen-Modell . . . . .	18
3.3	Analyse der Photoemissionsspektren . . . . .	22
3.3.1	Valenzbandspektroskopie mit UPS . . . . .	22
3.3.2	Rumpfniveauspektroskopie mit XPS . . . . .	24
3.4	Experimentelle Bestimmung der Bandstruktur . . . . .	33
3.5	Theoretische Bestimmung der Bandstruktur . . . . .	35
<b>4</b>	<b>MOMBE Prozeß</b>	<b>41</b>
4.1	Grundprinzip der MOMBE . . . . .	41
4.2	MOMBE von Zinkoxid . . . . .	42
4.2.1	Precursoren . . . . .	43
4.2.2	Reaktion und Kinetik . . . . .	45
4.3	Symmetrie und Gitterfehlانpassung . . . . .	46
4.4	LEED zur Charakterisierung . . . . .	48
4.4.1	Messanordnung . . . . .	49
4.4.2	Beugung am Kristallgitter . . . . .	50
4.4.3	Bestimmung des inneren Potentials . . . . .	51
4.4.4	Untersuchung facettierter Oberflächen . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Methoden</b>	<b>55</b>
5.1	Das Integrierte System . . . . .	55
5.2	Das MOMBE System . . . . .	59
5.3	ARUPS am Synchrotron . . . . .	62

<b>6</b>	<b>Heteroepitaxie von <math>ZnO</math></b>	<b>69</b>
6.1	$ZnO$ auf $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . . . . .	69
6.1.1	Substrat - Eigenschaften und Präparation . . . . .	70
6.1.2	Wachstum von $ZnO$ auf $Al_2O_3$ . . . . .	75
6.1.3	Elektronische Struktur von $ZnO$ auf $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . . . . .	79
6.2	$ZnO$ auf $SiC(0001)$ . . . . .	83
6.2.1	Substrat - Eigenschaften und Präparation . . . . .	83
6.2.2	Wachstum von $ZnO$ auf $SiC(0001)$ . . . . .	91
6.2.3	Bandanpassung der $ZnO/SiC$ -Grenzfläche . . . . .	97
6.3	$ZnO$ auf $CuInS_2(112)$ . . . . .	106
6.3.1	Substrat - Eigenschaften und Präparation . . . . .	107
6.3.2	Bandanpassung der $ZnO/CuInS_2$ -Grenzfläche . . . . .	115
6.3.3	Wachstum von $ZnO$ auf $CuInS_2$ . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Elektronische Struktur von <math>ZnO</math></b>	<b>131</b>
7.1	Bestimmung des inneren Potentials . . . . .	131
7.2	Bandstruktur von $ZnO(11\bar{2}0)$ . . . . .	133
7.2.1	$k_{\perp}$ -Messung entlang $\Gamma K$ . . . . .	135
7.2.2	$k_{\parallel}$ -Messung entlang $\Gamma X$ . . . . .	143
7.2.3	$k_{\parallel}$ -Messung entlang $\Gamma X'$ . . . . .	147
7.2.4	Zusammenfassung . . . . .	151
7.3	Bandstruktur von $ZnO(0001)$ . . . . .	152
7.3.1	$k_{\perp}$ Messung entlang $\Gamma A$ . . . . .	153
7.3.2	$k_{\parallel}$ Messung entlang $\overline{\Gamma M}$ . . . . .	158
7.3.3	Zusammenfassung . . . . .	162
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>163</b>

# 1 EINLEITUNG

In modernen elektronischen Bauelementen spielen Halbleiteroberflächen sowie Grenzflächen eine wesentliche Rolle [1]. Vor dem Hintergrund einer stetigen Miniaturisierung der Bauelemente, bis hin zu Nanometer kleinen Strukturen, gewinnen Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften zunehmend an Bedeutung. Bei der Entwicklung neuer Halbleiterbauelemente und Technologien ist somit die Kenntnis der elektronischen Struktur und Morphologie an der Oberfläche der eingesetzten Materialien von zentraler Bedeutung.

Dabei steht der Forschungsbereich der Oberflächen- und Grenzflächenphysik in einem komplexen Wechselspiel mit anderen Forschungsdisziplinen. Abbildung 1.1 verdeutlicht diese Zusammenhänge schematisch. Als Teildisziplin der Festkörperphysik gewinnt die Oberflächen- und Grenzflächenphysik zum Beispiel Erkenntnisse über die physikalischen Eigenschaften von realen Oberfläche, dünnen Filmen, atomaren Clustern sowie Nanostrukturen. Neben dem grundsätzlichen Erkenntnisgewinn beeinflusst die Oberflächen- und Grenzflächenforschung damit auch technologie- und anwendungsnahe Disziplinen wie die Korrosions-, Katalyse- und Mikroanalyseforschung sowie die Entwicklung von Halbleiterbauelementen.

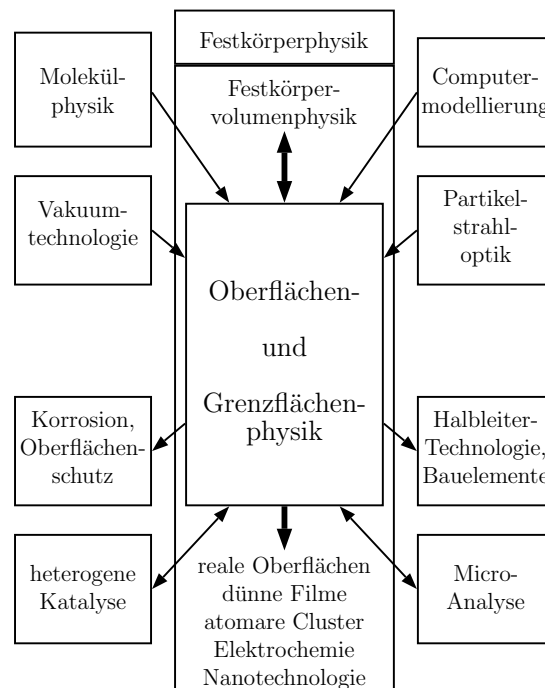


Abbildung 1.1: *Wechselseitige Beziehung der Oberflächen und Grenzflächenphysik mit anderen Forschungsbereichen (nach [2]).*

In diesem Zusammenhang stellt Zinkoxid ( $ZnO$ ) ein sehr interessantes Material dar. Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wird Zinkoxid in allen in Abbildung 1.1 dargestellten Anwendungsbereichen eingesetzt. Dabei bilden die elektronischen Bauelemente den größten Anwendungsbereich. So dient Zinkoxid als Sensormaterial [3–5], Varistor [6, 7] sowie als akusto-optisches Bauelement [8]. In Solarzellen wird  $ZnO$  als durchsichtige Frontelektrode eingesetzt [9]. In zunehmendem Maße ist auch eine Anwendung in modernen opto-elektronischen Bauelementen wie Flachbildschirmen [10] und Leuchtdioden [11, 12] vorstellbar. Darüber hinaus wird Zinkoxid als aussichtsreicher Kandidat für *spintronic*-Bauelemente gehandelt [13, 14]. Aber auch in der Katalyse [15–17], im Korrosionsschutz [18, 19] und der Mikroanalyse [4, 20] wird Zinkoxid als zentrales Material eingesetzt. Nicht zuletzt die Fähigkeit zur Ausbildung einer Vielzahl unterschiedlicher Nanostrukturen [21] hat in jüngster Zeit zu einer Renaissance der Zinkoxidforschung geführt.

Erste Studien zur Struktur von Zinkoxid gehen zurück auf Jahr 1935 [22]. Seitdem wurde die  $ZnO$ -Forschung kontinuierlich vorangetrieben, wobei es jedoch Phasen schwacher und Phasen starker Forschungsaktivität gab [23]. Die momentane Phase hoher Aktivität in der  $ZnO$ -Forschung resultiert hauptsächlich aus der Suche nach einem transparenten und leitfähigen Ersatzmaterial für das teure Indiumzinnoxid (ITO) für den Einsatz in Displays. Darüber hinaus erhofft man sich die Herstellung von UV-Lasern und Alternativen zu Galliumnitrid-Leuchtdioden. Aufgrund seiner direkten Bandlücke von  $E_g = 3.44\text{eV}$  und einer hohen Exzitonenbindungsenergie von  $\approx 60\text{meV}$  stellt Zinkoxid hier eine aussichtsreiche Alternative dar.

Zur Realisierung dieser Anwendungen müssen jedoch noch einige fundamentale Probleme gelöst werden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang das Problem der schwer zu realisierenden p-Dotierung von Zinkoxid [24–27], sowie ein genaues Verständnis der Art und des Einflusses von Gitterdefekten im Volumen und an der Oberfläche. Darüber hinaus steckt die Erforschung von heteroepitaktischen  $ZnO$ -Grenzflächen noch in den Kinderschuhen. So ist die Anzahl experimenteller Studien zur elektronischen Struktur und Morphologie von Zinkoxidgrenzflächen erstaunlich gering. Systematische Studien zur Bandanpassung [28, 29] beschränkten sich bisher auf polykristallines Zinkoxid und Studien zur Hetero- und Homoepitaxie [23]<sup>1</sup> von Zinkoxid betrachten meist nur die kristalline Struktur des Volumens.

Neben den Grenzflächeneigenschaften gibt es auch Phänomene der reinen Zinkoxidoberfläche, die bisher experimentell noch nicht untersucht wurden. So existieren zum Beispiel Bandstrukturechnungen zur elektronischen Struktur der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche [30], die jedoch bisher nicht experimentell verifiziert wurden. Weiter-

---

<sup>1</sup>Siehe auch Referenzen in diesem Paper.

hin existieren bisher keine Messungen zur elektronischen Bandstruktur epitaktischer  $ZnO$ -Schichten.

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit ist daher:

*Die Präparation einkristalliner, heteroepitaktischer  $ZnO$ -Schichten sowie deren Charakterisierung hinsichtlich der elektronischen und morphologischen Struktur an der Grenz- und Oberfläche.*

Das Ziel dabei ist es, ausgehend von den atomaren Eigenschaften an der Grenze idealer, einkristalliner Materialien, auf die Eigenschaften realer Systeme zu abstrahieren. Dieser *bottom-up*-Ansatz ist somit komplementär zum empirischen, ingenieurtechnischen Vorgehen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird das heteroepitaktische Wachstum von Zinkoxid auf den drei Substratmaterialien Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Siliciumcarbid ( $SiC$ ) und Kupferindiumdisulfid ( $CuInS_2$ ) untersucht. Die Auswahl der Substratmaterialien erfolgte dabei zum einen aufgrund ihrer technologischen Relevanz, zum anderen aber auch aufgrund spezieller epitaxierelevanter Parameter.

So lässt sich zum Beispiel auf einem  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ -Substrat eine epitaktische  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche präparieren. Die elektronische Bandstruktur dieser Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig mit winkelaufgelöster Photoemission vermessen.

Die  $6H-SiC(0001)$ -Oberfläche stellt aus mehreren Gesichtspunkten ein interessantes Substrat für Zinkoxid dar. So verspricht die relativ geringe Gitterfehlpassung von  $\approx 5\%$  eine ausreichende kristalline Qualität der epitaktischen  $ZnO$ -Schichten. Die  $SiC/ZnO$ -Grenzfläche ist darüber hinaus für die Entwicklung neuartiger Leuchtdioden von Interesse [31, 32]. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig experimentell bestimmte Bandanpassung der  $SiC/ZnO$ -Grenzfläche ist dabei für die weitere Entwicklung von großer Bedeutung.

Die Verwendung von  $CuInS_2(112)$  als Substratmaterial motiviert sich aus der technologischen Relevanz dieses Materials als Absorber in Dünnschichtsolarzellen. Dabei wird die direkte Bandanpassung der  $ZnO/CuInS_2$ -Grenzfläche im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für die Entwicklung cadmiumfreier Dünnschichtsolarzellen auf  $CuInS_2$ -Basis von großer Bedeutung.

Als Präparationsmethode dient die metall-organische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE), eine, gegenüber dem industriell bevorzugten Prozess des Kathodensputterns, sanftere Art der  $ZnO$ -Abscheidung. Da im Fall der MOMBE der Energieeintrag

der auf die Oberfläche treffenden Teilchen wesentlich geringer ist als beim Kathodensputtern, erzeugt diese Präparationsmethode  $ZnO$ -Schichten wesentlich höherer kristalliner Qualität in der Grenzfläche am Heterokontakt. Im Vergleich mit anderen Epitaxieverfahren wie zum Beispiel gepulster Laserdeposition oder sauerstoffplasma-unterstützter Molekularstrahlepitaxie stellt das MOMBE-Verfahren nicht nur eine wesentlich kostengünstigere Alternative dar, sondern kann auch im echten Ultrahochvakuum betrieben werden. Die dafür notwendige Depositionskammer wurde im Rahmen dieser Arbeit am Hahn-Meitner-Institut aufgebaut.

Die vorliegende Dissertation ist thematisch in zwei Bereiche unterteilt. Im ersten Teil werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen und methodischen Grundlagen der Halbleiter- und Oberflächenphysik erläutert. Darüber hinaus wird das Materialsystem Zinkoxid eingehend diskutiert. Beginnend mit Kapitel 6 folgt im zweiten Teil die Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit. Dabei konzentriert sich Kapitel 6 auf grenzflächenspezifische Fragestellungen. In Kapitel 7 wird die experimentell bestimmte elektronische Bandstruktur der  $ZnO(11\bar{2}0)$ - und  $ZnO(0001)$ -Oberfläche vergleichend für  $ZnO$ -Einkristalle und heteroepitaktische  $ZnO$ -Schichten diskutiert.



## 2 EIGENSCHAFTEN VON ZINKOXID

Die Struktur eines Materials und seine elektronischen Eigenschaften stehen in einem engen Zusammenhang. Erst fundierte Kenntnisse in beiden Bereichen ermöglichen es, ein Material und seine Eigenschaften zu verstehen und damit optimal einzusetzen. Im folgenden Kapitel werden daher sowohl die strukturellen als auch die elektronischen Eigenschaften von  $ZnO$  näher beschrieben. Zunächst wird die Kristallstruktur des Volumens vorgestellt, um dann, auf diesen Informationen aufbauend, die Struktur ausgezeichneter Oberflächen von  $ZnO$  zu diskutieren. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird detailliert auf die elektronische Bandstruktur von  $ZnO$  eingegangen. Verschiedene theoretische und experimentelle Ergebnisse, die sich in der Literatur finden, werden vorgestellt.

### 2.1 KRISTALLSTRUKTUR

Ein Blick ins Periodensystem der Elemente zeigt, dass  $ZnO$  zu den sogenannten II-VI-Verbindungen zählt. Die meisten binären II-VI-Verbindungen kristallisieren entweder in der kubischen Zinkblendestruktur oder in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Dabei ist jedes Anion von vier Kationen umgeben, die die Eckplätze eines Tetraeders belegen. Umgekehrt gilt für die Kationen, dass sie von jeweils vier Anionen umgeben sind, die sich ihrerseits auf den Eckplätzen eines Tetraeders befinden. Obwohl diese, in Abbildung 2.1(a) gezeigte, tetraedrische Koordination typisch für kovalente  $sp^3$ -Bindungen ist, darf man den ionischen Charakter der Bindungen für diese Materialklasse nicht außer Acht lassen. Zinkoxid liegt bezüglich seiner Ionizität, mit Werten zwischen  $f_i = 0.6$ – $0.83$ , auf einem schmalen Grad zwischen kovalentem und ionischem Charakter<sup>2</sup>.

Zinkoxid existiert in den drei verschiedenen Kristallstrukturen Wurtzit (B4), Steinsalz (B1) und Zinkblende (B3). Die Abbildungen 2.1 (b-c) zeigen den jeweilig charakteristischen Grundaufbau dieser Gitter. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist die Wurtzitstruktur die thermodynamisch stabilste Phase. Die Zinkblendestruktur kann nur durch kontrolliertes, epitaktisches Wachstum auf kubischen Substraten stabilisiert werden und ein Phasenübergang in die NaCl-Struktur wird erst unter Anwendung sehr hoher Drücke erreicht [23]. Da in dieser Arbeit weder kubische Substrate für die Epitaxie verwendet wurden, noch Experimente unter hohem Druck stattfanden, wird sich die Beschreibung im Folgenden auf die Wurtzitstruktur beschränken.

---

<sup>2</sup>Die Ionizität  $f_i$  berechnet sich nach der Formel:  $f_i = (e^* - e_{kov}^*) / (e_{ion}^* - e_{kov}^*)$  mit  $e_{ion}^* = 2$  und  $e_{kov}^* = -2$  für  $ZnO$ . Die in der Literatur genannten Werte für die effektive ionische Ladung

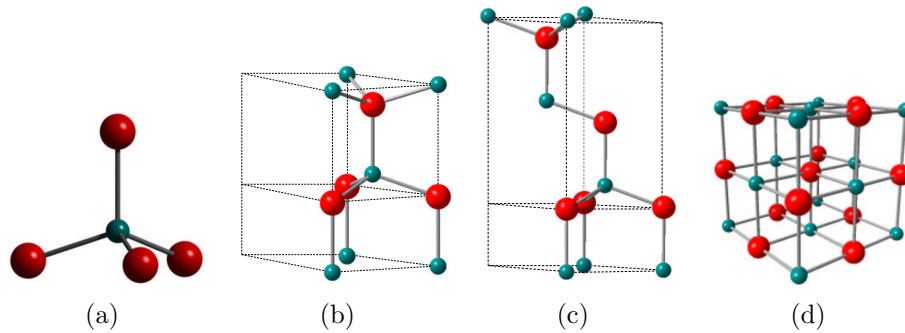


Abbildung 2.1: Kugel-Stab-Modelle der  $ZnO$  Kristallstrukturen: (a) tetragonaler Grundbaustein des (b) Wurtzit- und (c) Zinkblendegitters, (d) kubische  $NaCl$ -Struktur.

### 2.1.1 Volumenstruktur

Die Wurtzitstruktur des Zinkoxid gehört zur Raumgruppe  $C_{6v}^4$  oder auch  $P6_3mc$  und zeichnet sich durch eine hexagonale Einheitszelle mit den zwei Gitterparametern  $a$  und  $c$  im Verhältnis  $\frac{c}{a} = \sqrt{8/3} = 1.633$  aus. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der Wurtzitstruktur von  $ZnO$ . Sowohl die Sauerstoffatome wie auch die Zinkatome bilden jeweils eigene Ebenen beziehungsweise Untergitter mit hexagonal dichtester Packung (hcp). Diese sich gegenseitig überlappenden Untergitter sind entlang der dreizähligen  $c$ -Achse in einem Abstand von  $u = 3/8 = 0.375$  angeordnet<sup>3</sup>. Jedes Untergitter besitzt vier Atome pro Einheitszelle und jedes Atom eines Elements ist von vier Atomen des anderen Elements umgeben, die sich an den Eckpunkten eines Tetraeders befinden. Ein realer  $ZnO$ -Kristall kann in seiner Struktur jedoch vom idealen Wurtzitgitter abweichen. Dies äußert sich in einer Änderung des  $c/a$ -Verhältnisses oder des  $u$ -Parameters. Es sei dabei erwähnt, dass es eine starke Korrelation zwischen dem  $c/a$ -Verhältnis und dem  $u$ -Parameter gibt. Verringert sich das  $c/a$ -Verhältnis, so vergrößert sich der  $u$ -Parameter in einem solchen Maß, dass die vier tetraedrischen Bindungslängen annähernd konstant bleiben. Diese Verzerrung der Tetraederwinkel wird durch langreichweitige, polare Wechselwirkungen ermöglicht.

Im Allgemeinen sind die Gitterparameter eines Halbleiters durch die folgenden Faktoren bestimmt: (i) die Konzentration der freien Elektronen, welche das Leitungsbandminimum besetzen und dadurch ein Deformationspotential erzeugen, (ii) die Konzentration von Fremdatomen und Defekten sowie deren Unterschied in den Ionenradien bezüglich des substituierten Ions (Atoms), (iii) externer Stress, (iv) Temperatur.

$e^*$  schwanken zwischen  $0.4e$  (nach Paulings Elektronegativitätsskala) und  $1.32e$  [33].

<sup>3</sup>Dieser Wert gilt für eine ideale Wurtzitstruktur, wobei  $u$  definiert ist als die Länge der Bindung parallel zur  $c$ -Achse, relativ zur Länge der  $c$ -Achse (siehe Abbildung 2.2).

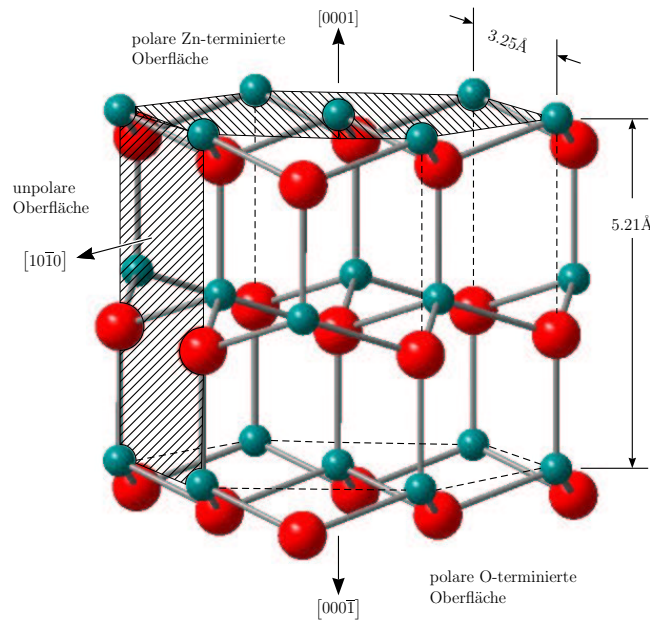


Abbildung 2.2: Wurtzitstruktur mit den Gitterkonstanten  $a$  innerhalb der Basalflächen und  $c$  senkrecht zur Basalfläche; die Vektoren der  $[0001]$ ,  $[000\bar{1}]$  und  $[10\bar{1}0]$  kennzeichnen die jeweiligen Oberflächennormalen.

Tabelle 2.1 stellt vergleichend experimentelle und theoretisch bestimmte Werte verschiedener Arbeitsgruppen für die Gitterparameter  $a$  und  $c$  sowie  $u$  dar. Für Raumtemperatur zeigen die experimentellen und theoretischen Werte eine gute Übereinstimmung und schwanken zwischen  $3.2475\text{Å}$  bis  $3.2501\text{Å}$  für  $a$  beziehungsweise zwischen  $5.2042\text{Å}$  und  $5.2075\text{Å}$  für  $c$ . Das  $c/a$ -Verhältnis und der  $u$ -Parameter variieren etwas stärker zwischen 1.593 und 1.6035 beziehungsweise 0.383 und 0.3856. Die Abweichung von der idealen Wurtzitstruktur wird durch eine verbesserte Gitterstabilität sowie den Einfluss der Ionizität begründet [23]. Einige Untersuchungen zeigen, dass freie Ladungsträger der Hauptgrund für eine Ausdehnung des Gitters sind. Dabei zeigt sich eine direkte Proportionalität der Ausdehnung bezüglich des durch die freien Elektronen im Leitungsbandminimum erzeugten Deformationspotentials sowie eine inverse Proportionalität bezüglich der Ladungsträgerdichte und des Kompressionsmoduls. Punktdefekte wie Zink auf einem Zwischengitterplatz (Zn antisite) und Sauerstoff-Leerstellen (O vacancies) sowie ausgedehnte Defekte, wie Versetzungen, tragen, wenn auch zu einem geringeren Anteil, zu einer Ausdehnung des Gitters bei.

Tabelle 2.1: *Gemessene und berechnete Gitterkonstanten und u Parameter.*

$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$u$	Ref.
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	[34] <sup>a</sup>
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[35] <sup>a</sup>
3.286	5.241	1.595	0.383	[36] <sup>b</sup>
3.2498	5.2066	1.6021		[37] <sup>c</sup>
3.2475	5.2075	1.6035		[38] <sup>a</sup>
3.2497	5.206	1.602		[39] <sup>d</sup>
		1.593	0.3856	[40] <sup>b</sup>
		1.600	0.383	[41] <sup>e</sup>

<sup>a</sup> mittels Röntgenbeugung bestimmt<sup>b</sup> berechnet mittels *ab initio* periodischer Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) unter Verwendung eines Hartree-Fock Ansatzes<sup>c</sup> mittels EDXD bestimmt<sup>d</sup> mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt<sup>e</sup> berechnet mittels quantenmechanischem, *ab initio* 'Berry phase' Ansatz angewandt auf delokalisierte Kristallorbitale sowie durch die Definition lokalisierter 'Wannier'-Funktionen.

Da die Wurtzitstruktur keine Inversionssymmetrie aufweist, verfügt *ZnO* über eine kristallographische Polarität. Dies führt zu einer Auszeichnung der Bindungsrichtungen entlang der  $c$ -Achse. Die Konvention besagt, dass die  $[0001]$ -Achse von der Sauerstoffebene zur Zinkebene zeigt und dabei in positiver  $z$ -Richtung verläuft. Viele Eigenschaften des Materials, wie zum Beispiel Wachstum, Ätzverhalten, Defektformation, Plastizität, spontane Polarisierung und Piezoelektrizität, hängen stark mit der Polarität zusammen.

### 2.1.2 Kristallstruktur ausgezeichneter Oberflächen

Für Zinkoxid in der Wurtzitstruktur existieren eine Reihe verschiedener stabiler Oberflächen. Die wichtigsten und in der Literatur am häufigsten diskutierten Oberflächen sind die beiden unpolaren, gemischt-terminierten  $(10\bar{1}0)$  und  $(11\bar{2}0)$  sowie die beiden polaren  $(0001)$ -*Zn* und  $(000\bar{1})$ -*O* Oberflächen. Durch Ionensputtern und Heizen bei moderaten Temperaturen beziehungsweise durch das Spalten von Einkristallen können alle vier Oberflächen in einer nicht-rekonstruierten Volumen-terminierung hergestellt werden. Im Folgenden wird die Struktur der in dieser Arbeit untersuchten *ZnO*-Oberflächen näher vorgestellt.

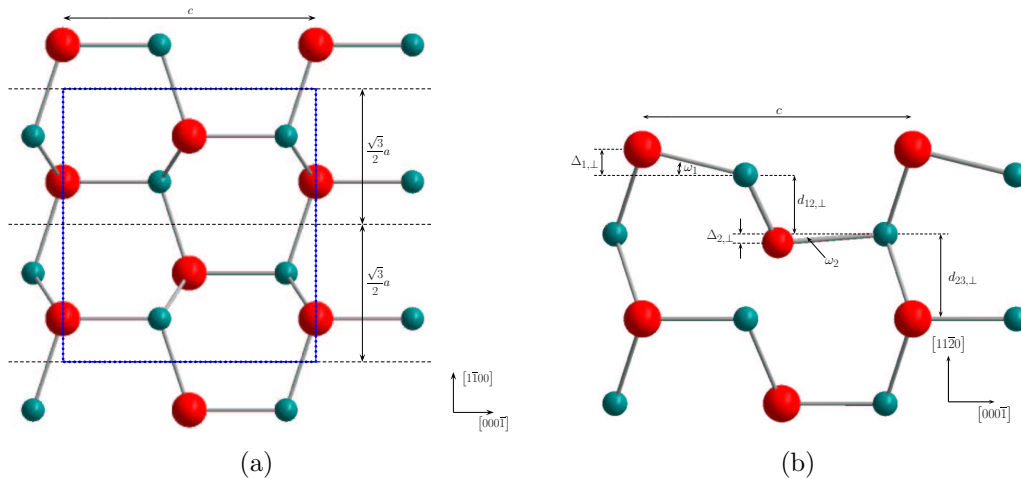
Die unpolare  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche

Abbildung 2.3: *Oberflächengeometrie und Strukturparameter der  $(11\bar{2}0)$  Fläche in Aufsicht (a) und Seitenansicht (b). Rote Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome, grüne Kugeln repräsentieren Zinkatome. Die Oberflächeneinheitszelle ist durch eine blaue Linie, und die Gleitspiegelebenen durch eine Strichlinie gekennzeichnet.*

Die  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche entsteht, wenn man den Zinkoxidkristall senkrecht zur  $[0001]$  und parallel zur  $[1\bar{1}00]$  Richtung spaltet. Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse. Wie man in Abbildung 2.3 (a) erkennt, besteht die Oberfläche aus zwei 'zickzack'-förmig angeordneten  $ZnO$ -Dimeren, die durch eine Gleitspiegelsymmetrie miteinander verbunden sind. Es ist weiterhin zu erkennen, dass an der Oberfläche eine der vier Bindungen jedes Atoms gespalten wird. Die dadurch entstehenden sogenannten 'dangling bonds' sind im Falle des Anions (Sauerstoff) besetzt und im Falle des Kations (Zink) unbesetzt. Die aus der Bildung der Oberfläche resultierende strukturelle Änderung der Oberflächengeometrie kann man durch zwei Grenzfälle beschreiben:

1. Im Falle einer vorwiegend kovalenten Verbindung würde das Kation von  $sp^3$  nach  $sp^2$  rehybridisieren und versuchen, durch eine Abwärtsbewegung in die Ebene seiner drei verbliebenen Bindungspartner zu gelangen. Das Anion verbleibt an seiner Position oder bewegt sich von der Oberfläche weg, wobei es p-artige Bindungen zu seinen Nachbarn anstrebt. Das Ergebnis wäre eine sehr starke Verdrehung des Oberflächendimers unter einer geringen Änderung der Bindungslänge.

2. Im Falle einer vorwiegend ionischen Verbindung wirken sich elektrostatische Einflüsse stärker aus als die Rehybridisierung. Um eine bessere Abschirmung zu bekommen, bewegen sich sowohl das Anion wie auch das Kation in die Richtung des Volumens. Die Verdrehung des Oberflächendimers wäre in einem solchen Fall gering, die Bindungslängen hingegen können sich wesentlich verringern.

Im Vergleich zu den anderen  $ZnO$ -Oberflächen existieren für die  $(11\bar{2}0)$ -Orientierung bislang relativ wenige theoretische Untersuchungen. Wang und Duke [42] bestimmen eine relativ starke Verschiebung des Oberflächen-Zink, Ivanov und Pollmann [43] hingegen bevorzugen eine dem Volumen sehr ähnliche Struktur. Eine sehr ausführliche theoretische Untersuchung findet man bei Meyer und Marx [44]. Abbildung 2.3 (b) stellt eine mögliche Relaxation der obersten Atomlagen schematisch dar. Experimentelle Studien zur Relaxation der Oberflächenatome der  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche beschränken sich auf die Analyse von LEED-Intensitäten [45, 46], die zeigt, dass die Oberflächeneinheitszelle wie im Volumen erhalten bleibt und dass weder Relaxation noch Rekonstruktion eine Rolle spielen. Erste STM Messungen wurden von Dulub präsentiert [47], lassen aber keine Aussage über eine Oberflächenrekonstruktion zu.

### Die polaren $(0001)$ und $(000\bar{1})$ Oberflächen

Wird ein Zinkoxidkristall senkrecht zur  $c$ -Achse gespalten, so erhält man grundsätzlich eine polare,  $Zn$ -terminierte  $(0001)$ - und eine polare,  $O$ -terminierte  $(000\bar{1})$ -Oberfläche. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Bindungsverhältnisse der polaren  $ZnO$ -Oberflächen wobei die charakteristischen  $Zn-O$ -Doppellagen in Abbildung 2.4(b) sehr gut zu erkennen sind.

Jede dieser  $Zn-O$ -Doppellagen besitzt ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche. Geht man der Einfachheit halber von einem rein ionischen Modell für  $ZnO$  aus und ordnet Zink beziehungsweise Sauerstoff die Formalladungen  $+Ze$  und  $-Ze$  zu, dann würde ein Kristall von  $N$  Doppellagen ein Dipolmoment von  $m = NZe(1 - 2u)c/2$  aufweisen. Dies entspricht einer spontanen Polarisierung von  $P_s = Ze(1 - 2u)$ , die unabhängig von der Kristalldicke ist. Abbildung 2.5 illustriert dieses Modell schematisch. Falls das externe elektrische Feld gleich Null ist, hat das elektrische Feld im inneren einen Wert von  $E = -4\pi P_s$ . Egal wieviele Doppellagen man für das Modell verwendet, es wird im Innern nie ein Zustand wie in einem Volumenkristall erreicht werden. Die Oberflächenenergie, definiert als die Differenz zwischen der Energie einer Schicht aus  $N$  Doppellagen und der Energie einer äquiva-

lenten Anzahl von Atomen im Volumen des Kristalls, wird daher mit zunehmendem  $N$  divergieren [48]. Die polaren Oberflächen sind in einem solchen Modell<sup>4</sup> nicht stabil.

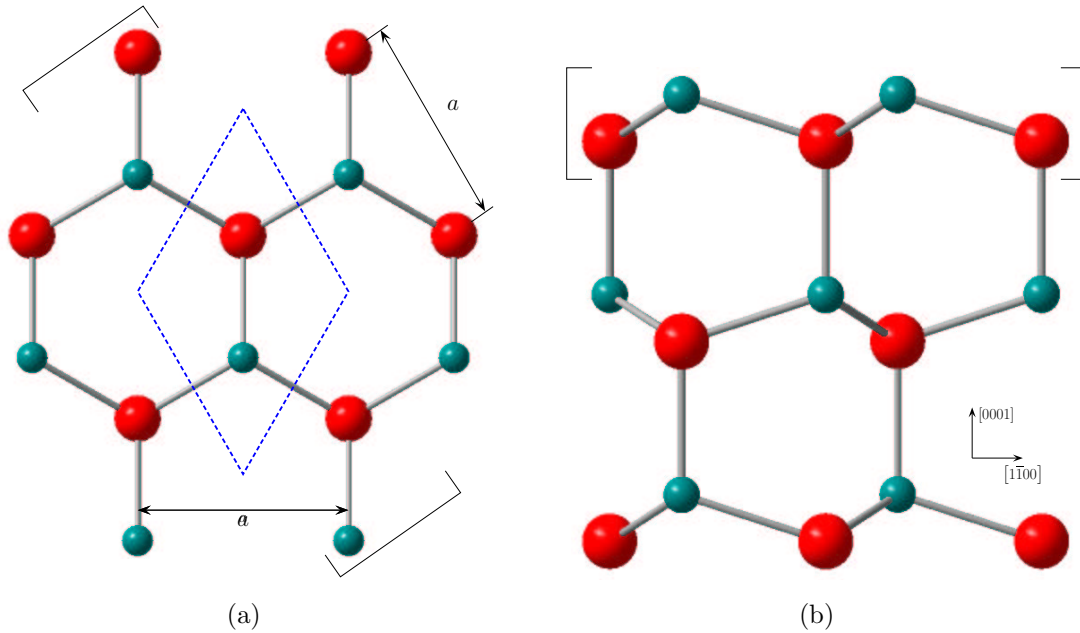


Abbildung 2.4: Oberflächengeometrie und Strukturparameter der (0001) Fläche in Aufsicht (a) und Seitenansicht (b). Die Klammern kennzeichnen die Zn-O-Doppellagen. Rote Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome, grüne Kugeln repräsentieren Zinkatome. Die flächen-einheitliche Zelle ist durch eine blaue Linie gekennzeichnet.

Modifiziert man jedoch die Formalladungen der obersten und untersten Lage von  $\pm Ze$  auf  $\pm (Z - \delta)e$  mit  $\delta = (1 - 2u)Z \approx Z/4$ , dann wird das Dipolmoment der Schicht unabhängig von der Schichtdicke und das interne elektrische Feld verschwindet. Die meisten polaren Oberflächen erreichen diese Umverteilung der Ladung durch eine Veränderung der Geometrie oder der Zusammensetzung innerhalb der Oberfläche. Falls dies nicht stattfindet, kann daraus ein starker Einfluss auf die Bandstruktur resultieren [44].

Von allen  $ZnO$ -Oberflächen existieren für die polaren (0001) und (000 $\bar{1}$ ) Flächen die meisten experimentellen und theoretischen Untersuchungen. Die experimentellen Studien zur Struktur der Oberfläche umfassen LEED [49], XPD [50, 51], CAICISS [52], XRD beziehungsweise GIXD [53–55], HRTEM [56] sowie STM [47]. Eine gute

<sup>4</sup>Dieses Modell wurde erstmals von P.W. Tasker im Jahr 1979 eingeführt. Die polaren Oberflächen des Zinkoxids sind sogenannte Tasker Typ-3 Flächen.

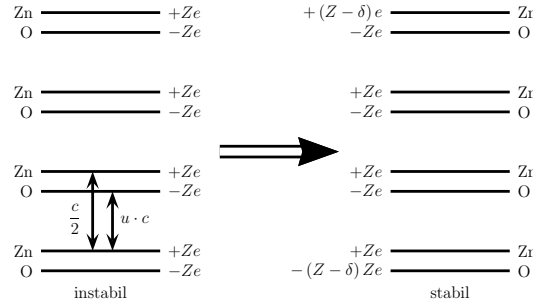


Abbildung 2.5: *Schematische Darstellung der Stapelfolge polarer ZnO-Doppellagen. Ein Ladungstransfer von  $\delta = (1 - 2u)Z \approx Z/4$  wird benötigt, um die polaren Oberflächen zu stabilisieren.*

Übersicht zu den theoretischen Studien liefern Meyer und Marx [44] sowie Kresse [57]. Es ist jedoch auch heute noch nicht endgültig geklärt, wie die Stabilisierung der polaren Oberflächen erfolgt.

## 2.2 ELEKTRONISCHE STRUKTUR

In der Bandstruktur spiegeln sich die grundsätzlichen elektronischen Eigenschaften eines Materials wieder. Eine genaue Kenntniss der Bandstruktur ist daher unumgänglich, will man das betreffende Material in einem Bauelement verarbeiten. Für  $ZnO$  wurden verschiedene theoretische Ansätze unterschiedlicher Komplexität verwendet, um die Bandstruktur zu bestimmen. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von experimentellen Studien zur elektronischen Struktur der Wurtzit-Phase von Zinkoxid.

Erste theoretische Arbeiten gehen zurück auf Rössler [58] aus dem Jahr 1969. Diese Rechnungen<sup>5</sup> standen jedoch in großem Widerspruch zu experimentellen Studien [59–63]. In den 80er-Jahren wurden *LDA* und *tight-binding* Ansätze verwendet, wobei jedoch die  $Zn3d$ -Zustände als Rumpfniveaus betrachtet wurden [43, 64–66]. Hierdurch wurde eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem qualitativen Bandverlauf erzielt. Es blieben jedoch quantitative Differenzen und die Lage der  $Zn3d$ -Zustände konnte nicht bestimmt werden. Erst in den 90er-Jahren, mit dem Fortschritt der Rechentechnik, war es möglich, auch die  $Zn3d$ -Zustände in den Rechnungen als Valenzzustände zu berücksichtigen [67–70] und damit auch ihren nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die s- und p-Zustände.

<sup>5</sup>Rössler verwendete Green Funktionen und einen Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Ansatz.



## 2.2.1 Volumenbandstruktur

Abbildung 2.6(b) zeigt die Brillouin-Zone des  $\text{ZnO}$ -Wurtzitkristalls sowie die Parameter des reziproken Gitters. Aus der Vielzahl der im vorherigen Abschnitt erwähnten Bandstrukturberechnungen soll an dieser Stelle nur die Arbeit von Vogel et.al. [70] berücksichtigt werden. Der hier gewählte Ansatz einer Korrektur der Eigenwechselwirkung schafft sowohl für die Bandlücke als auch für die Bandbreite die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Abbildung 2.6(a) zeigt die Bandstruktur entlang ausgewählter hochsymmetrischer Richtungen im  $\text{ZnO}$ -Kristall. Die oberen Bänder des Valenzbandes haben vorwiegend  $\text{O}2p$ -Charakter. Die unteren Bänder des Leitungsbandes haben vorwiegend  $\text{Zn}4s$ -Charakter. Die Wechselwirkung dieser Orbitale bestimmt wesentlich die Bandstruktur in der Nähe der Bandlücke.

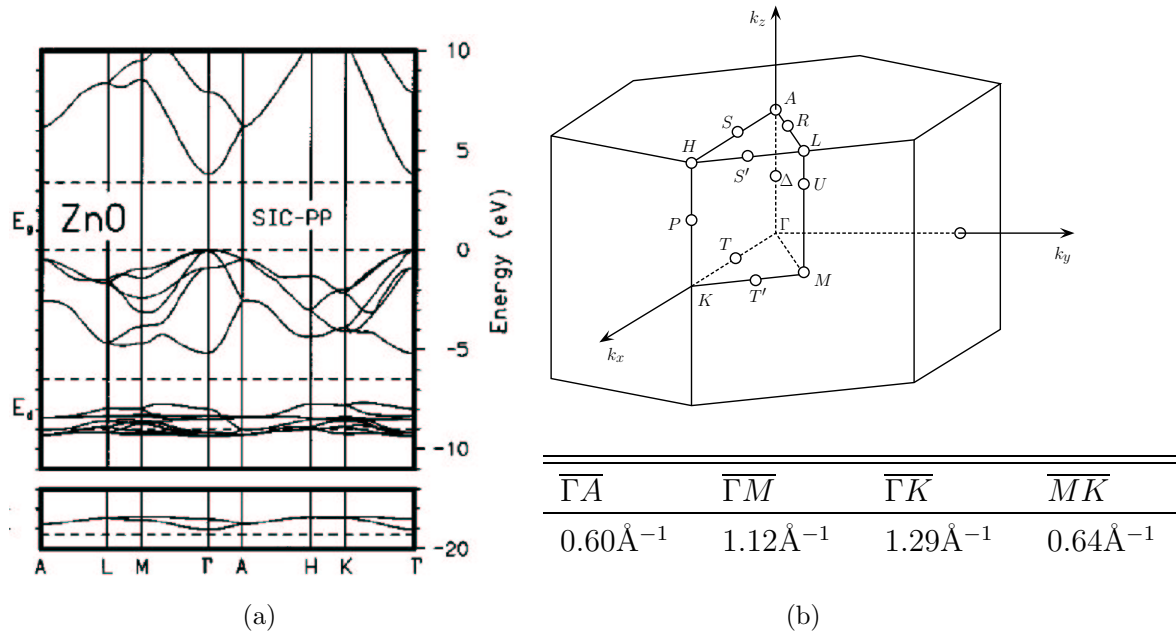


Abbildung 2.6: (a) SIC-PP Volumenbandstruktur [70]. Alle Energien sind bezüglich des Valenzbandmaximums aufgetragen. Die gestrichelten Linien zeigen die gemessenen Energien der Bandlücke, der  $\text{Zn}3d$ -Bänder sowie der  $\text{O}2s$ -Bänder; (b) Brillouin-Zone des Wurtzitgitters mit den hochsymmetrischen Punkten und deren Abstände für  $\text{ZnO}$ .

Die  $\text{Zn}3d$ -Energieniveaus bilden eine abgeschlossene  $\text{Zn}(3d^{10})$ -Schale. Die experimentell bestimmte Lage dieser Niveaus liegt etwa  $7.8\text{eV}$  unterhalb des Valenzbandmaximums. SIC-PP Rechnungen<sup>6</sup> liefern hier einen Wert, der etwa  $1\text{eV}$  zu niedrig ist.

<sup>6</sup>Eine detaillierte Beschreibung dieser Rechnungen erfolgt in den Abschnitten 3.5 und 7.2.1.

Eine Abweichung, die der hohen Exzitonenergie zugeschrieben wird. Diese wiederum wird durch elektronische Relaxationen beeinflusst und sollte für hoch lokalisierte kationische d-Zustände besonders ausgeprägt sein [23]. Wie man aus Abbildung 2.6a weiterhin erkennt, ist  $ZnO$  ein direkter Halbleiter. Die theoretisch bestimmte Bandlücke [70] von  $E_g^{th} = 3.5eV$  ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten um  $E_g^{ex} = 3.44eV$ .

### 2.2.2 Bandstruktur ausgezeichneter Oberflächen

Die polare (0001)- $Zn$  und (000 $\bar{1}$ )- $O$  sowie die nichtpolare (10 $\bar{1}0$ )-Oberfläche wurden in verschiedenen theoretischen und experimentellen Studien untersucht. Von besonderem Interesse sind hierbei der Einfluss der Oberflächenrelaxation auf die Bandstruktur sowie die Erzeugung eventueller Oberflächenzustände. Die wichtigsten theoretischen Arbeiten zu diesem Thema stammen von Wang und Duke [42], Ivanov und Pollmann [43] sowie Schröer, Krüger und Pollmann [69].

### Elektronische Struktur der (11 $\bar{2}0$ ) Oberfläche

Die einzige theoretische Studie zur elektronischen Struktur der (11 $\bar{2}0$ )-Oberfläche stammt von Ivanov und Pollmann [43]. Experimentelle Studien zur Bestimmung der Bandstruktur sind nicht bekannt. Diese Lücke will die vorliegende Arbeit schließen. Es wurden jedoch eine Vielzahl an Studien über die nichtpolare (10 $\bar{1}0$ )-Oberfläche durchgeführt, deren Eigenschaften der (11 $\bar{2}0$ )-Oberfläche ähneln.

Die nichtpolaren Oberflächen sind aus oberflächenchemischer Sicht von speziellem Interesse, da sie die gleiche Anzahl von Sauerstoff- und Zinkatomen an der Oberfläche besitzen. Wie in Abschnitt 2.1.2 gesehen, wird für diese Oberfläche eine Relaxation vorhergesagt. Solch ein Prozess sollte einen Einfluss auf die energetische Lage und die Dispersion der Oberflächenzustände haben. Es wurde in der Literatur vorgeschlagen, dass die  $O2p$ -Oberflächenzustände durch die Relaxation stabilisiert werden, die  $Zn4s$ -Zustände hingegen zu höheren Energien verschieben [42, 43, 69]. Abbildung 2.7a zeigt die Oberflächenbandstruktur der (11 $\bar{2}0$ )-Oberfläche, die Lage der Oberflächen-Brillouin-Zone kann Abbildung 2.7b entnommen werden.

Laut Ivanov und Pollmann [43] existieren für die (11 $\bar{2}0$ )-Oberfläche keine gebundenen oder ungebundenen Zustände in der fundamentalen Bandlücke. Weiterhin kann man aus Abbildung 2.7 erkennen, dass die existierenden Oberflächenzustände nur in kleinen Bereichen der zweidimensionalen Brillouin-Zone zu beobachten sind. Die Zustände anionischen Ursprungs befinden sich im oberen Bereich der projizier-

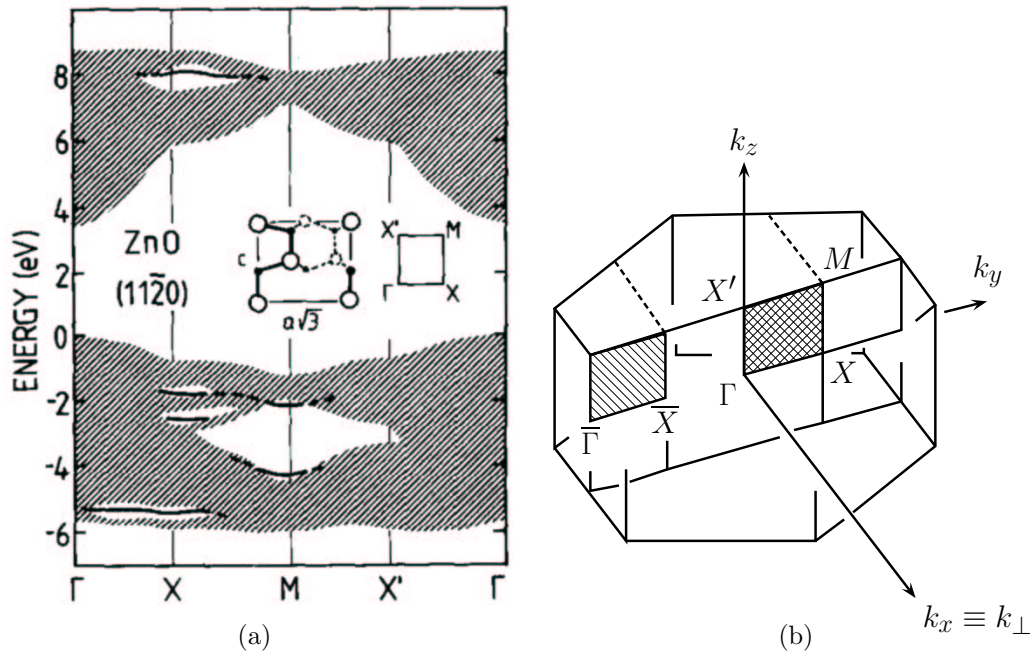


Abbildung 2.7: a) Projizierte Bandstruktur und Oberflächenbandstruktur [30, 43] sowie b) 2D und 3D Brillouin-Zonen der (11 $\bar{2}$ 0) ZnO-Oberfläche.

ten Valenzbänder und liegen bei der O(p)-Orbitalenergie (am M-Punkt: -2.1eV, am X-Punkt: -2.4eV und -1.7eV). Die kovalenten Oberflächenzustände spalten von der Volumenprojektion am X-Punkt und am M-Punkt ab. Am M-Punkt ist hierbei die Verschiebung relativ zur Bandkante klein und der Oberflächenzustand ist in den benachbarten Bereichen der zweidimensionalen Brillouin-Zone mit der Projektion der Valenzbandkante resonant.

### Elektronische Struktur der (0001) und (000 $\bar{1}$ ) Oberfläche

Abbildung 2.8a zeigt vergleichend die Oberflächenbandstruktur der (0001) und (000 $\bar{1}$ ) Fläche nach Ivanov [30, 43]. Es existieren darüber hinaus weitere theoretische Ansätze [57, 71], die sich sowohl in der projizierten Volumenbandstruktur als auch in der Lage und Anzahl der oberflächeninduzierten Zustände stark unterscheiden. Abbildung 2.8b zeigt die Oberflächen-Brillouin-Zone der polaren Oberflächen. Experimentelle Studien zur elektronischen Struktur der polaren ZnO-Oberflächen findet man bei Girard [72], Göpel [73] und Dorn [74]. All diese Studien wurden jedoch an präparierten Einkristallen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden erstmals winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen<sup>7</sup> an einer heteroepitaktisch gewachsenen ZnO-Schicht präsentiert.

<sup>7</sup>Eine ausführliche Beschreibung der Analyse mittels Photoemission folgt im Kapitel 3.

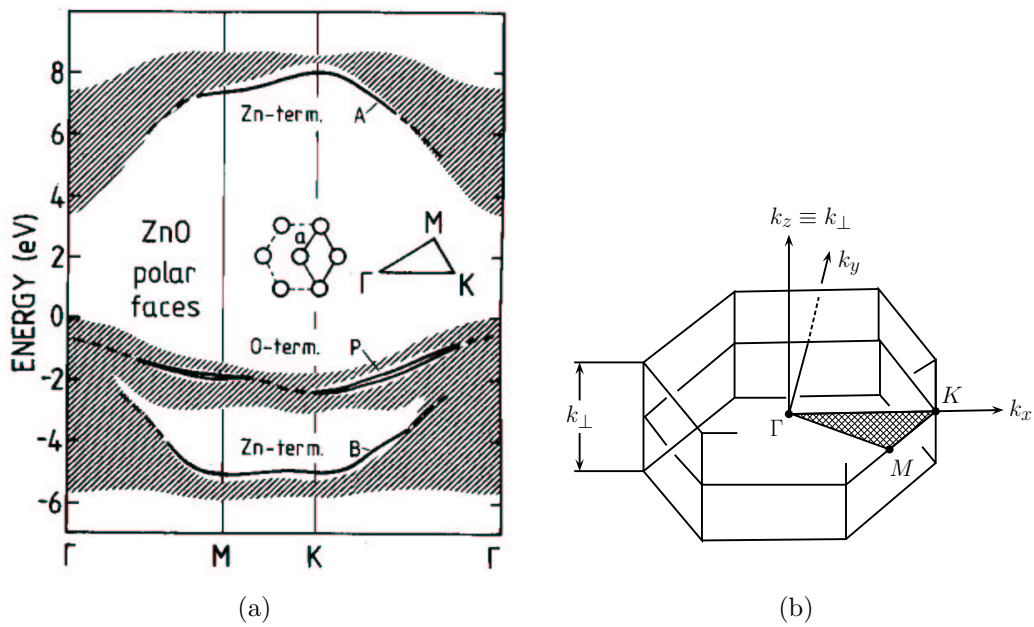


Abbildung 2.8: a) Projizierte Bandstruktur [43], sowie b) 2D und 3D Brillouin-Zonen der polaren ZnO-Oberflächen.

### 3 PHOTOEMISSION

Die Theorie und praktische Anwendung der Photoemission ist sehr umfangreich. Das folgende Kapitel soll daher nur eine kurze Einführung in die Thematik liefern. Eine ausführliche Behandlung ist in der Standardliteratur [75–78] zu finden. Nach einem kurzen Einblick in die Theorie der Photoemission wird im Abschnitt 3.3 näher auf die Analyse der photoelektronenspektroskopischen Daten eingegangen. Die Abschnitte 3.4 und 3.5 widmen sich der experimentellen beziehungsweise theoretischen Bestimmung der Bandstruktur eines Materials.

#### 3.1 PRINZIP DER PHOTOEMISSION

Die Photoelektronenspektroskopie (PES)<sup>8</sup> bietet die Möglichkeit, die elementare Zusammensetzung von Oberflächen qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Die Methode beruht auf dem äußeren Photoeffekt, der erstmals von Hallwachs im Jahre 1888 beobachtet wurde [79]. Elektronen können hierbei durch elektromagnetische Strahlung hinreichender Energie aus Materialien herausgelöst werden. Da Elektronen in einem Material nur in bestimmten energetischen Zuständen existieren, kann man mit Hilfe der Elektronen Informationen über die elektronische Struktur, Oberflächenzusammensetzung und Oberflächenpotentiale erhalten. Das Prinzip einer photoelektronenspektroskopischen Messung ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Um ein Elektron aus dem Festkörper zu emittieren, muss von der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung mindestens die Bindungsenergie des Elektrons und die Austrittsarbeit des Materials aufgebracht werden. Vereinfacht lässt sich die kinetische Energie der Photoelektronen schreiben als:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.1)$$

mit:  $h$  — Planck Konstante  $6.6261 \cdot 10^{-34} [J \cdot s]$

$\nu$  — Frequenz der el.-mag. Strahlung  $[s^{-1}]$

$E_B$  — Bindungsenergie des Photoelektrons  $[J]$

$\Phi$  — Austrittsarbeit  $[J]$

Diese theoretische Erklärung lieferte Einstein [81], der für seine Arbeit auf diesem Gebiet mit dem Nobelpreis geehrt wurde.

Benutzt man für die Anregung des Elektrons Strahlung bekannter Energie, so kann man Gleichung 3.1 nach der Bindungsenergie des Photoelektrons umstellen. Trägt man die Anzahl der gezählten Photoelektronen gegen die Bindungsenergie

---

<sup>8</sup>Englisch: photoelectron spectroscopy

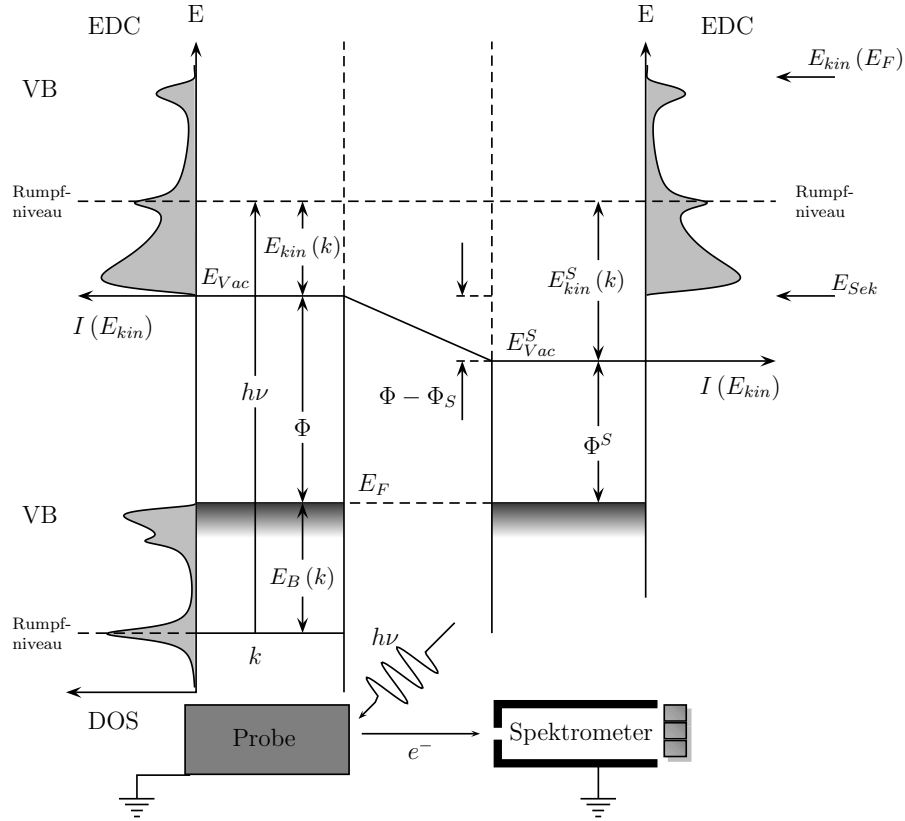


Abbildung 3.1: *Energieschema zum Photoemissionsprozess für Probe und Analy- sator [80]. Der Vektor  $k$  kennzeichnet die Tatsache, dass bei der Photoemission neben der Energie auch der Impuls berücksichtigt werden muss.*

auf, so erhält man ein Photoelektronenspektrum. Die Photoemission wird häufig mit Röntgenstrahlung oder mit Ultraviolett-Strahlung angeregt. Man unterteilt daher die Photoelektronenspektroskopie im Allgemeinen in *XPS*<sup>9</sup> und *UPS*<sup>10</sup>, also Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie. Tabelle 3.1 fasst die Eigenschaften typischer in dieser Arbeit verwendeter Anregungsquellen für die Photoemission zusammen.

### 3.2 DAS DREI-STUFEN-MODELL

Die Photoemission von Elektronen wird vereinfacht durch das "Drei-Stufen-Modell" beschrieben. In diesem Modell wird die Photoemission als eine Abfolge der unabhängigen Prozesse, ① Anregung, ② Transport und ③ Austritt behandelt, welche im Folgenden beschrieben werden.

<sup>9</sup>Englisch: x-ray photoelectron spectroscopy

<sup>10</sup>Englisch: ultraviolet photoelectron spectroscopy

Tabelle 3.2: In dieser Arbeit verwendete Anregungsquellen für die Photoemission und ihre Eigenschaften; Photonenenergie  $h\nu$ , Linienbreite  $\Delta h\nu$ , geschätzte Photonenflussrate  $\Phi_{h\nu}$ .

PE-Typ	Linie	$h\nu$ [eV]	$\Delta h\nu$ [meV]	$\Phi_{h\nu}$ [ $s^{-1}$ ]
UPS	HeI	21.22	3	$1 \cdot 10^{12}$
UPS	HeII	40.82	17	$2 \cdot 10^{11}$
MXPS	Al $K\alpha$	1486.6	400	$\ll 1 \cdot 10^{12}$
SXPS	BESSY-II TGM7	15-120	30-240	$1 \cdot 10^{13}$

### ① Optische Anregung des gebundenen Elektrons

Um die optische Anregung eines Elektrons zu beschreiben, bedient man sich der Eielektronennäherung. Diese besagt, dass die Elektronen des Festkörpers nur schwach miteinander wechselwirken und daher die gesamte Energie des Photons auf ein Elektron übertragen wird. Eine solche Näherung ist für delokalisierte Zustände im oberen Valenzband gut erfüllt.

Quantenmechanisch wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Elektron durch die zeitabhängige Störungsrechnung 1. Ordnung beschrieben. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{fi}$  vom Grundzustand  $|\psi_i\rangle$  in den angeregten Zustand  $|\psi_f\rangle$  ist dabei durch Fermis Goldene Regel bestimmt:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.2)$$

mit

$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{H}^S | \psi_i \rangle \quad (3.3)$$

Hier sind im wesentlichen zwei Terme zu erkennen. Zum einen die  $\delta$ -Funktion, die für die Energieerhaltung sorgt (siehe auch Gleichung (3.1)). Zum anderen das Matrixelement  $M_{fi}$ , welches den Störoperator  $\mathbf{H}^S$  enthält. Der Störoperator beschreibt die Wechselwirkung des elektromagnetischen Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  mit dem Impuls  $\mathbf{p}$  des anzuregenden Elektrons. In der Dipolnäherung ist dies  $\approx \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ .

Aus der Summation der Übergangswahrscheinlichkeiten  $w_{fi}$  über alle Anfangs- und Endzustände erhält man nach Integration über den  $\mathbf{k}$ -Raum den Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines Photoelektrons mit der Energie  $E_f$ :

$$\sigma(E_f) \sim \sum_i \int_{\mathbf{k}} |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) d\mathbf{k} \quad (3.4)$$

Dieser Ausdruck gibt die spektrale Verteilung der bei der Photonenenergie  $h\nu$  angeregten Elektronen sowohl für diskrete als auch für kontinuierliche Endzustände wieder.

### ② Transport des Elektrons zur Oberfläche

Auf dem Weg zur Oberfläche sind einige Elektronen an Prozessen beteiligt, durch die sie Energie und Impuls verlieren. Zu nennen sind hierbei Phononen- und Plasmonanregung sowie inelastische Streuung zwischen den Elektronen. Der letztgenannte Prozess stellt den wesentlichen Verlustmechanismus dar und ist auch für die geringe Austrittstiefe der Elektronen verantwortlich. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen kann mithilfe der Gleichung (3.5) beschrieben werden, wobei  $A$  und  $B$  freie Parameter sind und  $a$  die Dicke einer Monolage in  $[nm]$  repräsentiert [82].

$$\lambda(E_{kin}) = \frac{A}{(E_{kin} [eV])^2} + B \cdot \sqrt{a \cdot E_{kin} [eV]} \quad (3.5)$$

Abbildung 3.2 zeigt einen Graph von Gleichung (3.5) für anorganische Verbindungen. Aus der Abbildung geht hervor, dass im Bereich von  $E_{kin} = 10 \dots 100 eV$  die mittlere freie Weglänge am geringsten ist. Dies ist der Grund für die hohe Oberflächenempfindlichkeit von UPS- und XPS-Messungen in diesem Energiebereich.

Ein Teil der durch Stöße angeregten Elektronen kann trotz weiterer inelastischer Streuprozesse den Festkörper verlassen. Diese Elektronen werden als Sekundärelektronen bezeichnet und bilden einen dem Spektrum überlagerten, zu niedriger kinetischer Energie kontinuierlich ansteigenden Untergrund. Wie in den Abbildungen 3.1 und 3.4 schematisch gezeigt wird, bricht dieser Sekundärelektronenuntergrund an der Sekundärelektronenkante  $E_{sek}$  scharf ab.

### ③ Austritt aus der Oberfläche

Für hinreichend große kinetische Energien kann das angeregte Elektron im Festkörper in erster Näherung als ein quasi-freies Elektron mit der Dispersionsrelation  $E_{int}(\mathbf{k}) = (\hbar\mathbf{k})^2/2m_e - \mu$  beschrieben werden. Beim Austritt aus der Oberfläche muss das Elektron jedoch den Potentialsprung  $\Delta V_0 = \Phi + \mu$  überwinden und verliert dadurch einen Teil seiner Energie. In Abbildung 3.3 a) ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Neben der Änderung der Energie kommt es beim Austritt des Elektrons auch zu einer Änderung des Elektronenimpulses  $\mathbf{k}$ . Dabei bleibt nach E.O. Kane [83] die zur Oberfläche parallele Impulskomponente  $\mathbf{k}_{\parallel}$  erhalten und der senkrechte Anteil  $\mathbf{k}_{\perp}$  wird kleiner. Das Elektron wird also zur Oberfläche hin gebrochen.



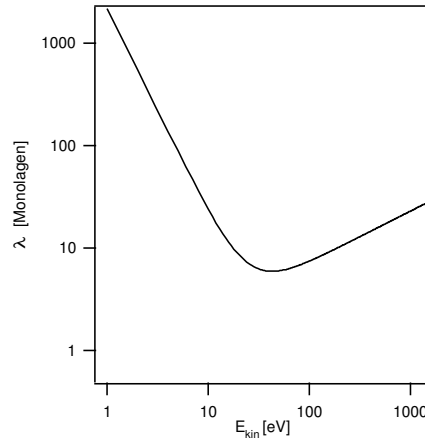


Abbildung 3.2: Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  als Funktion der kinetischen Energie.

Ab einem bestimmten kritischen Impuls  $\mathbf{k}^c$  können die Elektronen den Festkörper nicht mehr verlassen und werden total reflektiert. Schematisch ist diese Situation in Abbildung 3.3 b) gezeigt. Alle Elektronen, deren  $\mathbf{k}$ -Vektoren innerhalb des Kegels mit der Höhe  $\mathbf{k}_\perp^c$  liegen, können den Festkörper verlassen. Der Winkel  $\alpha$  ist dabei gegeben durch:

$$\sin \alpha = \frac{|\mathbf{k}_\parallel^c|}{|\mathbf{k}^c|} = \sqrt{\frac{E_{int} - eV_0}{E_{int}}} \quad (3.6)$$

Fasst man zusammen, so ist die Energieverteilung der emittierten Photoelektronen  $I(E, \omega)$  durch den Anteil der primären Elektronen  $I_p(E, \omega)$  und den Anteil der

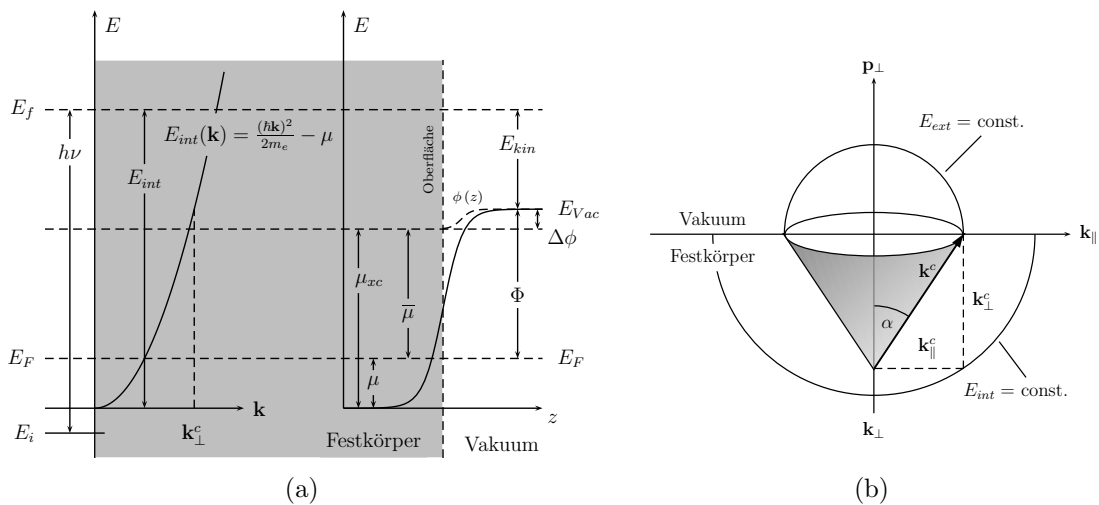


Abbildung 3.3: a) Energiediagramm für ein Elektron senkrecht zur Oberfläche und b) Impulsdiagramm für ein Elektron, welches die Oberfläche verlässt.

sekundären Elektronen  $I_s(E, \omega)$  gegeben.

$$I(E, \omega) = I_p(E, \omega) + I_s(E, \omega) \quad (3.7)$$

Der Anteil der primären Elektronen wiederum kann nach dem Drei-Stufen-Modell unterteilt werden in den Wirkungsquerschnitt für die Photoemission  $\sigma(E)$ , den Transport durch den Festkörper  $T(E)$  und die Transmission durch die Oberfläche  $D(E)$ .

$$I_p(E, \omega) = \sigma(E) \cdot T(E) \cdot D(E) \quad (3.8)$$

Auf den Anteil der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es sei in diesem Zusammenhang auf den Abschnitt zur Linienanpassung auf Seite 27 und die weiterführende Literatur verwiesen [75–77, 83, 84].

Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission ist für die Beschreibung von UPS-Messungen gut geeignet, obwohl es einige Defizite aufweist. Zum einen werden Oberflächeneffekte fast vollständig vernachlässigt. Lediglich die Transmission durch die Oberfläche  $D(E)$  in Gleichung (3.8) liefert hier einen Beitrag. Zum anderen bedient man sich stationärer Ein-Elektronen-Eigenfunktionen  $|\psi\rangle$  zur Berechnung der Matrixelemente  $M_{fi}$ , obwohl zum Teil hoch angeregte Endzustände vorliegen. Die Ein-Elektronen-Näherung ist dabei nicht mehr erfüllt. Eine adäquate Beschreibung der Photoemission müsste die Wellenfunktion des gesamten Atoms mit  $N$  Elektronen und deren Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld berücksichtigen. Im Falle von XPS-Messungen, wo mit vergleichsweise hoher Photonenenergie angeregt wird, können Effekte beobachtet werden, für die ein erweitertes Modell von Bedeutung ist. Eine eingehende Diskussion findet man bei Cardona [76] oder auch Feuerbacher [77].

### 3.3 ANALYSE DER PHOTOEMISSIONSSPEKTREN

Aus den Photoemissionsspektren lassen sich eine Vielzahl von Informationen extrahieren. Die folgenden Abschnitte erläutern die zwei wichtigsten Varianten der PES und zeigen auf, welche Informationen man mit ihnen gewinnen kann.

#### 3.3.1 Valenzbandspektroskopie mit UPS

Die Valenzbandspektroskopie mit Anregung im ultravioletten Spektralbereich ( $HeI/HeII$ ) ist durch eine hohe Oberflächenempfindlichkeit und eine hohe Energieauflösung gekennzeichnet. Die Valenzbandspektren hängen bei einkristallinen Proben zudem stark von der Oberflächenorientierung ab.

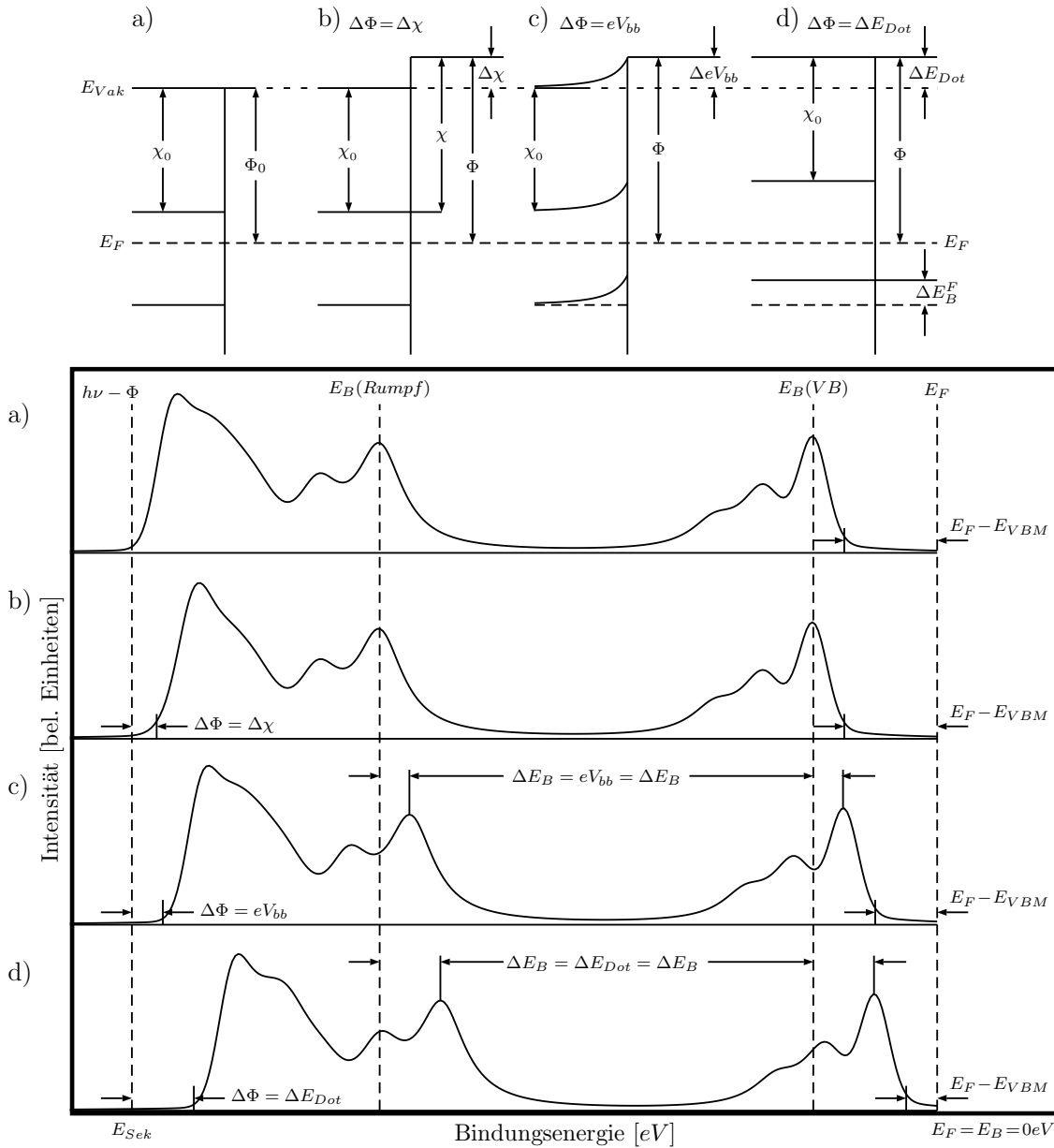


Abbildung 3.4: Veränderung eines Photoelektronenspektrums aufgrund der energetischen Situation an der Oberfläche eines Halbleiters:

a) Halbleiter ohne Bandverbiegung: Aus dem Einsatz der Photoemission ist die Dotierung, aus der Position der Sekundärkante ist die Austrittsarbeit zu bestimmen.

b) Verschiebung der Sekundärkante: Eine Änderung des Oberflächendipols verändert die Ionisierungsenergie (Elektronenaffinität).

c) Verschiebung des gesamten Spektrums: Bandverbiegung

d) Wie in a), jedoch verschoben durch eine andere Dotierung.

UPS-Messungen sind aufgrund der Detektion von Zuständen in der Nähe der Valenzbandkante besonders zur Untersuchung von Halbleitern geeignet. Aus UPS-Messungen lassen sich die Austrittsarbeit  $\Phi$  die Ionisierungsenergie  $E_{ion}$  sowie die Elektronenaffinität  $\chi$  bestimmen und somit Aussagen über den energetischen Zustand der Oberfläche machen. Abbildung 3.4 zeigt dies schematisch für einen beliebigen Halbleiter [80]. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, sind die Sekundärelektronenkante  $E_{Sek}$  und das Valenzbandmaximum  $E_{VBM}$  aus dem Photoelektronenspektrum bestimmbar. Ist die fundamentale Bandlücke  $E_g$  des Halbleiters bekannt, so ergeben sich  $\Phi$  und  $\chi$  zu:

$$\phi = h\nu - E_{Sek} \quad (3.9)$$

$$\chi = \Phi + E_{VBM} - E_g \quad (3.10)$$

$$E_{ion} = h\nu - E_{Sek} + E_{VBM} = \phi + E_{VBM} \quad (3.11)$$

Aus den absoluten und relativen Änderungen der einzelnen Energieniveaus im Laufe einer Messreihe<sup>11</sup> kann auf die energetische Situation an der Grenzfläche geschlossen werden. Dies ermöglicht zum Beispiel die in-situ Bestimmung der Bandanpassung eines Heterokontaktes; eine Methode, die in Kapitel 6 angewandt und auf Seite 31 erklärt wird.

### 3.3.2 Rumpfniveauspektroskopie mit XPS

Im Gegensatz zur UPS wird bei XPS mit viel höherer Energie angeregt (siehe Tabelle 3.1). Das verringert zum einen die Oberflächensensitivität, ermöglicht aber zum anderen die Detektion einer Vielzahl von unterschiedlichen Energieniveaus der Rumpfelektronen. Die XPS-Methode ist daher besonders zur chemischen Analyse der Oberfläche geeignet<sup>12</sup>. Zum einen können aus der Lage der Emissionslinien die chemischen Elemente identifiziert werden. Zum anderen können über die relative Intensität verschiedener Emissionslinien Informationen über die Stöchiometrie der Probe gewonnen werden. In Abbildung 3.5 ist das Übersichtsspektrum eines  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Kristalls zu sehen. Es ist deutlich der mit zunehmender Bindungsenergie ansteigende Sekundärelektronenuntergrund mit den charakteristischen Emissionen der Zink- und Sauerstoffniveaus zu erkennen. Die wichtigsten Details eines XP-Spektrums werden im Folgenden kurz diskutiert.

<sup>11</sup>z.B. sukzessive Epitaxie von  $ZnO$

<sup>12</sup>Diese Eigenschaft erklärt auch den für XPS synonym verwendeten Ausdruck *Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse*, *ESCA*

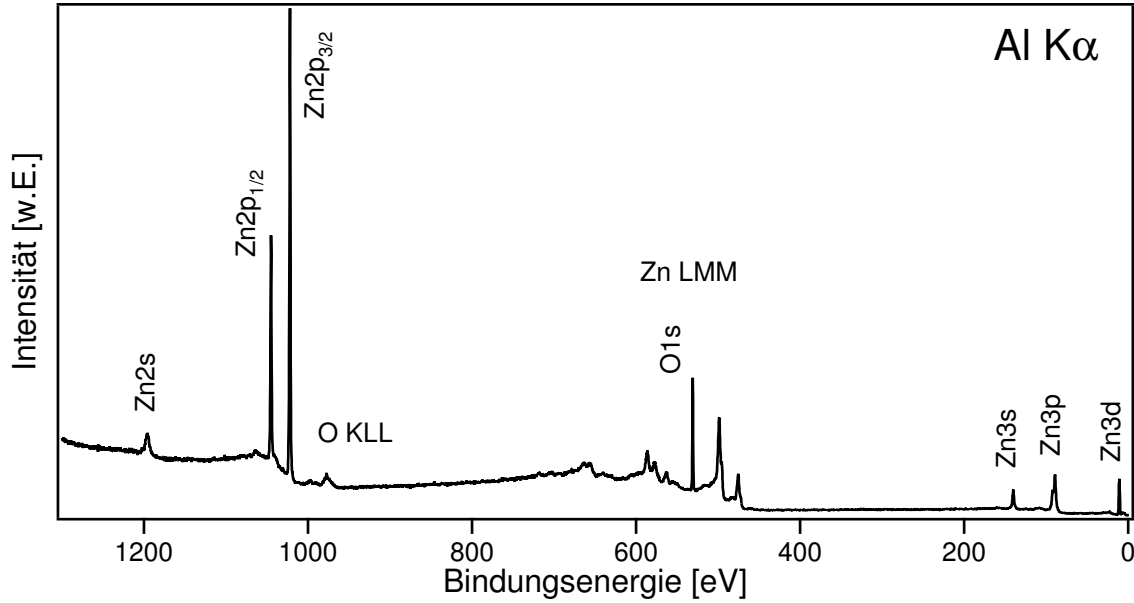


Abbildung 3.5: *XP-Übersichtsspektrum eines ZnO(1120)-Kristalls.*

### Chemische Verschiebung der Bindungsenergie in XPS

In Gleichung (3.1) wurde die Bindungsenergie als Differenz der Energie der Anregungsquelle und der kinetischen Energie der Photoelektronen sowie der Austrittsarbeit beschrieben. Die so ermittelte Bindungsenergie  $E_{b,Atom}$  entspricht der Bindungsenergie eines einzelnen Elektrons des ionisierten Niveaus, wenn alle anderen Orbitale während des Photoionisationsprozesses quasi "eingefroren" werden. Dies ist nur eine erste Näherung und wird auch als Koopman-Theorem bezeichnet [77]. Tatsächlich hängt die effektive Bindungsenergie  $E_{b,eff}$  von einer ganzen Reihe von Faktoren ab. Gleichung 3.12 fasst diese Faktoren zusammen.

$$E_{b,eff} = E_b(Atom) + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_{r,int} + \Delta E_{r,ext} \quad (3.12)$$

Der Faktor  $\Delta E_{chem}$  beschreibt die chemische Verschiebung. Die chemische Verschiebung basiert auf der Änderung des Grundzustandes  $|\psi_i\rangle$ . Aufgrund der zum Teil unterschiedlichen Elektronegativitäten verschiedener Nachbaratome in einer Verbindung kommt es zu einer Ladungsverschiebung, die ihrerseits Einfluss auf die Bindungsenergie der Elektronen hat. Demgegenüber stehen dynamische Relaxationsprozesse welche die energetische Lage des Endzustandes  $|\psi_f\rangle$  verändern und durch  $\Delta E_{r,ext}$  und  $\Delta E_{r,int}$  beschrieben werden. Unter Relaxation versteht man hierbei eine Kontraktion der Orbitale um das durch die Photoionisation erzeugte Loch.

Da dies ein dynamischer Prozess ist, versagt an dieser Stelle Koopmans-Theorem. Die Relaxation der Orbitale führt, verglichen mit dem durch das Koopman-Theorem gegebenen Wert, zu einem Anstieg der kinetischen Energie des Photoelektrons und damit zu einer Verringerung der Bindungsenergie. Chemische Verschiebung und Relaxation können sich somit gegenseitig aufheben.

### Spin-Bahn-Aufspaltung

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung wird die Entartung von Zuständen mit einem Bahndrehimpuls  $l \geq 1$  zum Teil aufgehoben. Daher zeigen p- und d-Linien ( $l = 1, 2$ ) eine charakteristische Dublettaufspaltung mit einem Intensitätsverhältnis, welches proportional zum Verhältnis der Besetzungsmöglichkeiten  $(2j + 1)$  beider Spinorientierungen im Gesamtdrehimpuls  $j = |l \pm 1/2|$  ist. Es gilt [85]:

$$\frac{I(j = 1/2)}{I(j = 3/2)} = \frac{2(l - 1/2)}{2(l + 1/2)} = \frac{l}{l + 1} \quad (3.13)$$

Damit verhalten sich die Intensitäten von Zn 2p<sub>1/2</sub>- zu Zn 2p<sub>3/2</sub>- beziehungsweise Zn 3d<sub>3/2</sub>- zu Zn 3d<sub>5/2</sub>-Linien wie 1/2 oder 2/3.

### Auger-Prozesse

Neben der Emission von Photoelektronen findet man im Spektrum noch weitere charakteristische Linien, die sogenannten Auger-Übergänge. Wie in Abbildung 3.6 beispielhaft gezeigt wird, relaxiert während des Auger-Prozesses ein Elektron in das durch die Photoemission entstandene tiefere, freie Energieniveau. Die überschüssige Energie wird an ein zweites Elektron, das Auger-Elektron, abgegeben, welches zeitgleich emittiert wird. Das Auger-Elektron hat demzufolge eine kinetische Energie, die gleich der Energiedifferenz des einfachen und des doppelt ionisierten Ions ist. Daher ist die kinetische Energie des Auger-Elektrons auch unabhängig von der Anregungsenergie des Photoemissionsprozesses. Eine kombinierte Betrachtung von Auger- und Photoelektronen führt zum Auger-Parameter, einer wichtigen Größe zur chemischen Charakterisierung einer Verbindung.

Es gilt:

$$\alpha' = E_B(PE) + E_{kin}(AE) \quad (3.14)$$

Dabei wird der Parameter  $\alpha'$  modifizierter Auger-Parameter genannt<sup>13</sup>. Da Auger-Elektronen auch einer chemischen Verschiebung unterliegen liefert die kombinierte

<sup>13</sup>Im Gegensatz zum früher verwendeten Auger-Parameter  $\alpha = E_{kin}(AE) - E_{kin}(PE)$  hat  $\alpha'$

Betrachtung mittels des Auger-Parameters meist eine genauere Aussage über den chemischen Zustand der Probe als eine alleinige Betrachtung der Photoemissionslinien [86].

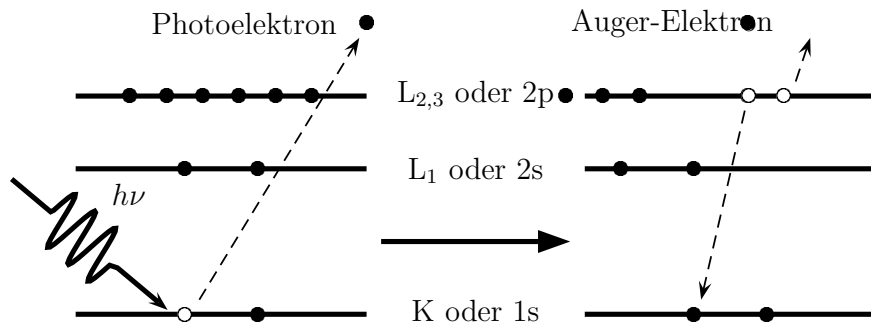


Abbildung 3.6: *Auger-Prozess nach Anregung eines Photoelektrons. In diesem Beispiel führt die Relaxation zur Emission eines  $KL_{23}L_{23}$  Auger-Elektrons.*

### Linienanpassung

Um eine Emissionslinie sowohl bezüglich der energetischen Lage als auch der Intensität nach analysieren zu können, bedient man sich theoretischer Modelle. Diese versuchen die Form der gemessenen Emissionslinie möglichst genau wiederzuspiegeln. Zunächst wird von der gemessenen Linie ein Untergrund abgezogen, um den Einfluss der Sekundärelektronen auf das jeweilige Spektrum zu eliminieren. In dieser Arbeit wurde dafür ausschließlich ein Shirley-Untergrund verwendet [87].

Der Shirley-Untergrund geht davon aus, dass der Anteil der Sekundärelektronen bei einer spezifischen kinetischen Energie  $E'_{kin}$  proportional zur Anzahl der Photoelektronen höherer kinetischer Energie ist. Die Intensität des Untergrundes kann daher wie folgt beschrieben werden:

$$I_U(E'_{kin}) = a \int_{E'_{kin}}^{\infty} I_{Sp}(E_{kin}^*) dE_{kin}^* , \quad (3.15)$$

wobei  $I_{Sp}(E_{kin})$  die Intensität des gemessenen Spektrums bei der Energie  $E_{kin}$  ist. Im Falle eines Halbleiters muss die obere Grenze des Integrals durch das entsprechende Niveau des Valenzbandmaximums ersetzt werden. Der Parameter  $a$  ist die Proportionalitätskonstante, die für die Anpassung an das gemessene Spektrum sorgt.

den Vorteil, von der Anregungsenergie  $h\nu$  unabhängig zu sein. Außerdem hat eine elektrostatische Aufladung der Probe keinen Einfluss auf die Bestimmung von  $\alpha'$ , weil sich die daraus resultierenden Verschiebungen von  $E_{kin}(AE)$  und  $E_B(PE)$  aufheben.

Nach dem Untergrundabzug können die theoretischen Kurven an das Spektrum angepasst werden. Die Linienform ist dabei abhängig vom zugrunde liegenden physikalischen Effekt. Eine Emissionslinie, die durch den Übergang eines Elektrons zwischen zwei Energieniveaus entsteht, hat eine natürliche Breite  $\Gamma_L$ . Dies ist bedingt durch die quantenmechanische Unschärfe der jeweiligen Energieniveaus. Die natürliche Linienform kann durch eine Lorentz-Kurve beschrieben werden [88]:

$$I_L = \frac{\Gamma_L/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_L/2)^2}, \quad (3.16)$$

wobei  $E$  die unabhängige, variable Energie ist und  $E_0$  die energetische Position des Zustandes darstellt. Inelastische Streuprozesse sorgen für eine Verbreiterung der Linienform.  $\Gamma_L$  muss daher durch eine entsprechende Linienbreite ersetzt werden.

Photoemissionsspektren zeigen für gewöhnlich keine reine Lorentzform. Häufig beobachtet man eine Überlagerung mit einer mehr gaußartigen Kurvenform. Diese Überlagerung rührt daher, dass sich nicht alle Zustände auf dem exakt gleichen Niveau befinden. Dies lässt sich durch eine statistische Verteilung der Energieeigenwerte der Elektronen beschreiben [88]. Die Kurvenform ist dann:

$$I_G = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{mit} \quad \sigma^2 = \frac{\Gamma_G^2}{8 \ln 2} \quad (3.17)$$

In dieser Arbeit wurden zum Anpassen der theoretischen Kurven an die Messdaten sogenannte Voigt-Funktionen verwendet. Diese stellen eine Faltung der Lorentz- und Gauß-Kurven dar und berücksichtigen daher beide Anteile. Abbildung 3.7 zeigt einen Vergleich der drei Linienformen.

### Quantitative Auswertung der Stöchiometrie und der Bedeckung

Neben der qualitativen Auswertung der Photoemissionsspektren über die Anzahl und Lage der Emissionslinien kann man auch quantitative Informationen aus den Spektren gewinnen. Hierfür ist eine genauere Betrachtung der gemessenen Intensität des Photoelektronensignals notwendig.

Die Anzahl der pro Zeiteinheit am Detektor gemessenen Photoelektronen ist gegeben durch [89]:

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \Theta \cdot y \cdot A \cdot T \cdot \lambda \quad (3.18)$$

mit:  $I$ : integrale Intensität des betrachteten Elements [ $s^{-1}$ ],  $n$ : Teilchendichte des betrachteten Elements [ $cm^{-3}$ ] in der Matrix,  $f$ : Photonenfluss der Röntgenröhre [ $cm^{-2}s^{-1}$ ],  $\sigma$ : Wirkungsquerschnitt der Photoemission für den betrachteten Übergang,  $\Theta$ : Winkeffizienz des Spektrometers,  $y$ : Ausbeute direkt nachgewiesener Photoelektronen, die keinen Energieverlust erlitten haben,  $A$ : Probenfläche von der



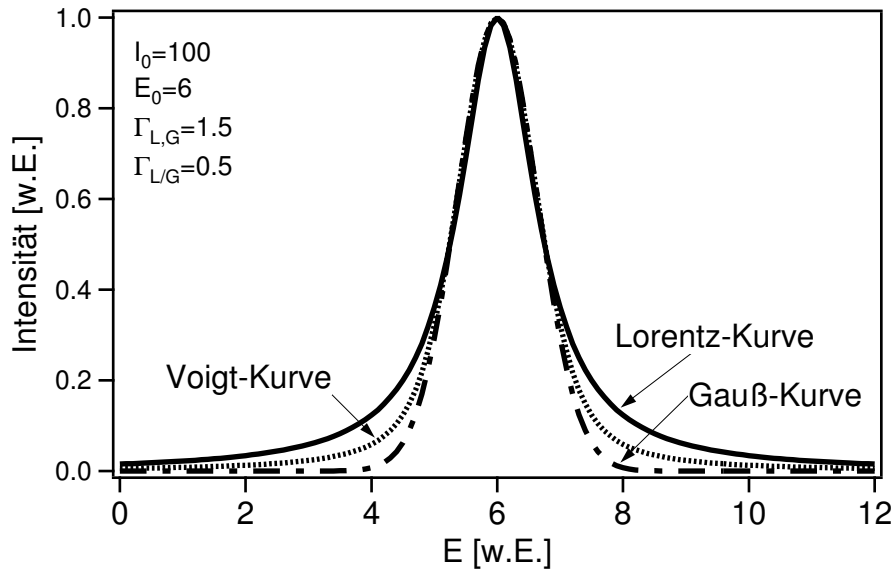


Abbildung 3.7: *Linienprofile, die zur Bestimmung der Position und Intensität einer Photoemissionslinie verwendet werden. Die Höhe  $I_0$ , die Position  $E_0$  sowie die natürliche Linienbreite  $\Gamma_{L,G}$  sind für alle drei Profile identisch. Der Parameter  $\Gamma_{L/G}$  bestimmt das Gauß-Lorentz-Verhältnis.*

Photoelektronen nachgewiesen werden [ $\text{cm}^2$ ],  $T$ : Transmissionsfunktion des Spektrometers und  $\lambda$ : mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe. Damit ergibt sich für die Teilchenkonzentration  $C_x$  des Elementes  $x$  in einer homogenen Verbindung, die aus  $i$  Komponenten besteht:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad (3.19)$$

mit dem linienspezifischen Sensitivitätsfaktor  $S_x = \sigma_x \cdot \Theta \cdot y \cdot A \cdot T \cdot \lambda$  und der gemessenen Intensität  $I_x$  der betrachteten Linie. Allein die Größe  $\sigma_x$  ist elementspezifisch. Dagegen hängen  $\lambda$  und  $y$  hauptsächlich von der Probenmatrix und  $f, \Theta, A$ , und  $T$  vom Spektrometer ab. Die Parameter  $f, \Theta$  und  $A$  können während der Messung der unterschiedlichen Linienintensitäten  $I_i$  als konstant angenommen werden. Die Größen  $\lambda$  und  $y$  hingegen hängen von der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen und von der freien Ladungsträgerdichte in der Verbindung ab. Die Transmissionsfunktion  $T$  wiederum ist nur von der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen abhängig. Der Einfluss der Oberflächenmorphologie, wie Rauigkeit oder Inhomogenitäten, lässt sich nur schwer abschätzen und wird deshalb im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 3.3: *Sensitivitätsfaktoren  $S$ , in dieser Arbeit verwendeter Photoemissionslinien [90]. Die Faktoren sind bezüglich des C1s Niveaus normiert.*

Linie	$E_B$ [eV]	$S$	Linie	$E_B$ [eV]	$S$
Zn2p <sub>3/2</sub>	1022	110.861	C1s	285	1.000
Zn3d	10	0.601	Cu2p <sub>3/2</sub>	933	65.744
O1s	531	4.211	In3d <sub>5/2</sub>	444	16.756
Si2p	99	0.664	S2p	164	1.461

Tabelle 3.3 fasst die in dieser Arbeit verwendeten Sensitivitätsfaktoren zusammen. Die Bestimmung der Sensitivitätsfaktoren ist jedoch mit relativ großen Unsicherheiten behaftet, da erstens die Präparation der zu untersuchenden Referenzoberfläche nicht immer eindeutig ist und zweitens die Lage der Probe bezüglich des Eintrittspaltes des Analysators die Transmission des Spektrometers beeinflusst. Die Methode der XPS ist daher weniger zur absoluten Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen unbekannter Materialien geeignet, als vielmehr zur Bestimmung relativer Änderungen der Konzentrationsverhältnisse bei zum Beispiel schrittweiser Präparation eines Materials. Es lässt sich somit ein Stöchiometriefaktor  $s$  wie folgt definieren:

$$s = \frac{[Zn]}{[O]} = \frac{I_{Zn}}{I_O} \cdot S_{ZnO} \quad \text{mit} \quad S_{ZnO} = \frac{S_{Zn}}{S_O} \quad (3.20)$$

Für dünne Heteroepitaxiesysteme ist neben der Ermittlung der Zusammensetzung auch die Bedeckung beziehungsweise die Dicke der aufgetragenen Schicht von Interesse. Bis zu einer gewissen Schichtdicke der aufgetragenen Schicht lassen sich noch Photoelektronen des Substratmaterials nachweisen. Für die gleichzeitig messbaren Intensitäten der Emissionslinien von Substrat  $I_S$  und Deposit  $I_D$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d$  gilt [91]:

$$I_S(d) = I_S^\infty \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) \quad \text{und} \quad I_D(d) = I_D^\infty \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right)\right) \quad (3.21)$$

mit  $I_{I,D}^\infty$ : Intensität des Rumpfniveaus des unbedeckten,  $\infty$ -dicken Substrat- beziehungsweise Depositmaterials und  $\lambda_D$ : mittlere freie Weglänge der Photoelektronen der zugehörigen Emissionslinien. Liegen diese nicht zu weit auseinander, d.h. haben die Photoelektronen eine vergleichbare kinetische Energie  $E_{kin}$ , so folgt aus Gleichung (3.21) [75]:

$$d = \lambda_D \cdot \ln\left(1 + \frac{I_D}{I_S} \cdot \frac{I_S^\infty}{I_D^\infty}\right) \quad (3.22)$$

Bei Kenntnis der Dicke einer Monolage  $d_{ML}$  lässt sich daraus die Bedeckung  $\Theta$  berechnen:

$$\Theta = \frac{d}{d_{ML}} \approx \frac{\lambda_D}{d_{ML}} \cdot \frac{I_D}{I_S} \cdot \frac{I_S^\infty}{I_D^\infty} \quad (3.23)$$

Wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist, können aus dem Verlauf der Intensitäten  $I_S$  und  $I_D$  über der Dicke  $d$  der aufwachsenden Schicht Rückschlüsse auf die Art des Wachstums gezogen werden.

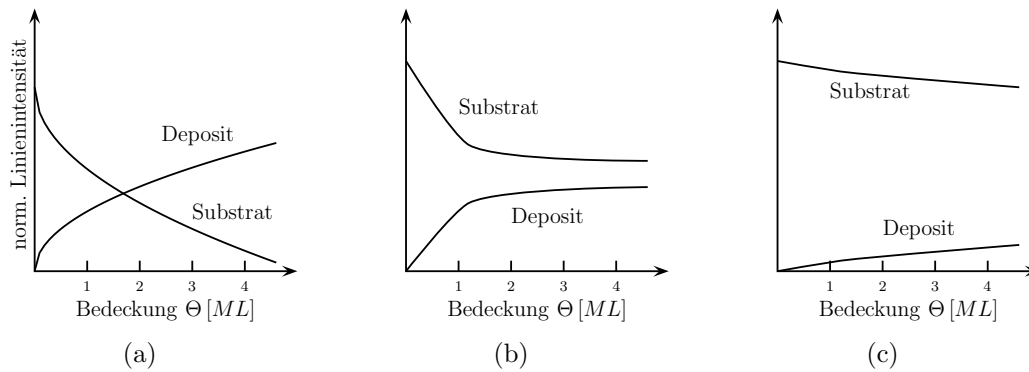


Abbildung 3.8: Schematischer Verlauf der XPS-Linienintensitäten von Substrat und Deposit. (a) Lagenwachstum (Frank-van der Merwe), (b) Lagen und Inselwachstum (Stranski-Krastanov), (c) Inselwachstum (Volmer-Weber) [91]

### Bestimmung der Bandanpassung mit PES

Eine der wichtigsten Kenngrößen von Halbleiterheterokontakten sind die Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten, die in hohem Maße den Ladungstransport über die Grenzfläche bestimmen. Mittels Photoemission lässt sich die elektronische Struktur einer solchen Grenzfläche bestimmen. Abbildung 3.9 zeigt schematisch die charakteristischen elektronischen Kenngrößen einer solchen Struktur. Auf die Bestimmung der Austrittsarbeit  $\Phi$ , der Elektronenaffinität  $\chi$  und des Valenzbandmaximums  $E_{VBM}$  wurde bereits in Abschnitt 3.3.1 und den Abbildungen 3.1 sowie 3.4 eingegangen. Die Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_L$  kann man aus der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_V$  unter Einbeziehung der aus optischen Messungen bestimmten Bandlücken  $E_g$  berechnen.

Ein typisches Experiment zur Bestimmung der Bandanpassung besteht dabei aus dem Aufwachsen einer Folge von sehr dünnen Schichten des einen Materials auf ein Substrat des anderen. Die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta V$  wird dann durch Subtraktion der gemessenen Bandverbiegung  $eV_b^A$  von der Differenz der Anfangs-

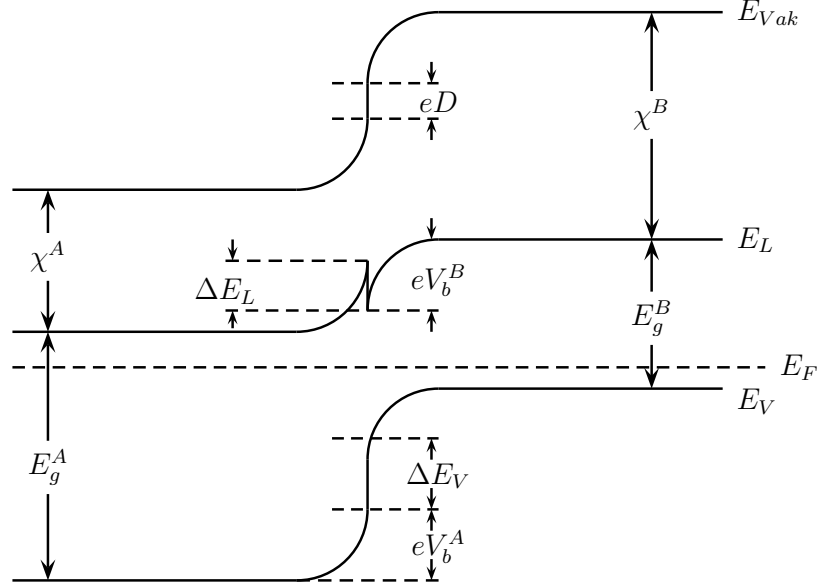


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung eines Halbleiterheterokontaktes. Die zu bestimmenden Größen sind die Banddiskontinuitäten  $\Delta E_V$ ,  $\Delta E_L$ , das Dipolpotential  $D$  sowie die Bandverbiegungen  $V_b$ .

und Endposition der Valenzbandmaxima von Schicht und Substrat bestimmt:

$$\Delta E_V = E_{VBM}(\text{Schicht}) - E_{VBM}(\text{Substrat}) - eV_b^A \quad (3.24)$$

Hierbei müssen die Vorzeichen der einzelnen Werte genau beachtet werden. Alle weiteren Berechnungen werden deshalb nach folgender Konvention durchgeführt: Energienullpunkt ist das Fermi-niveau. Bindungsenergien sind stets positiv. In Richtung des Vakuumniveaus sind die Energiewerte negativ. Heterokontakte werden stets von links nach rechts betrachtet. Verläuft daher eine Bandverbiegung beziehungsweise Diskontinuität hin zu niedrigeren Energien, so ist dieser Wert negativ. Ein Verlauf hin zu höheren Bindungsenergien ist entsprechend positiv. Tritt, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, zusätzlich eine Bandverbiegung in der Schicht B auf, muss diese auch berücksichtigt werden:

$$\Delta E_V = E_{VBM}(\text{Schicht}) - E_{VBM}(\text{Substrat}) - eV_b^A - eV_b^B \quad (3.25)$$

Nachdem  $\Delta E_V$  bestimmt ist, kann die Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_L$  aus den Bandlücken  $E_g$  bestimmt werden:

$$\Delta E_L = E_g^A + \Delta E_V - E_g^B \quad (3.26)$$

Eine Bestimmung der Banddiskontinuitäten könnte im Prinzip auch über die Differenz der Rumpfniveaus erfolgen. Hierbei muss jedoch, im Fall einer Oberflächenreaktion, der Einfluss der chemischen Verschiebung genau berücksichtigt werden.

Ein möglicherweise auftretendes Dipolmoment  $D$  wird wie folgt bestimmt: Zunächst werden die Ionisierungsenergien  $E_{ion}$  oder Elektronenaffinitäten  $\chi$  von Material A und B mit Hilfe der Gleichungen (3.11) und (3.10) bestimmt. Das Dipolmoment kann dann durch:

$$D = \frac{\chi^A - \chi^B + \Delta E_L}{e} \quad (3.27)$$

oder aus den Ionisierungsenergien  $E_{ion}$  durch:

$$D = \frac{E_{ion}^A - E_{ion}^B + \Delta E_V}{e} \quad (3.28)$$

berechnet werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei der Bestimmung der Elektronenaffinität Literaturwerte von Bandlücken eingehen. Um diese zusätzliche Fehlerquelle zu vermeiden, wird Gleichung (3.28) bevorzugt.

Die Entstehung von Grenzflächendipolen ist grundsätzlich durch den Abbruch der Periodizität an der Oberfläche eines Materials zu verstehen. Die eingehend besprochene Anpassung der Zustandsverteilung in Valenzband und Leitungsband sowie die an den beiden Oberflächen gebildeten Dipole bestimmen dabei den resultierenden Grenzflächendipol. Darüber hinaus können unter anderem folgende sekundäre Effekte bei der Kontaktbildung auftreten, die zusätzliche Dipolbeiträge hervorrufen:

- ➡ Verspannung oder Relaxation durch Gitterfehlانpassung
- ➡ offene Bindungen an der Grenzfläche
- ➡ unterschiedliche Polaritäten der beiden Oberflächen
- ➡ Ladungsübertrag durch chemische Reaktion

### 3.4 EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER BANDSTRUKTUR

Um die Bandstruktur der besetzten Zustände eines Materials mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmen zu können, ist es notwendig zu wissen, welcher Richtung des  $k$ -Vektors innerhalb der ersten Brillouin-Zone die Spektren zugeordnet werden müssen. Diese Zuordnung erfolgt, wie in Abbildung 3.10 gezeigt, über die Ausrichtung der jeweiligen Probenoberfläche vor dem Analysator sowie über die Bestimmung der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$ .

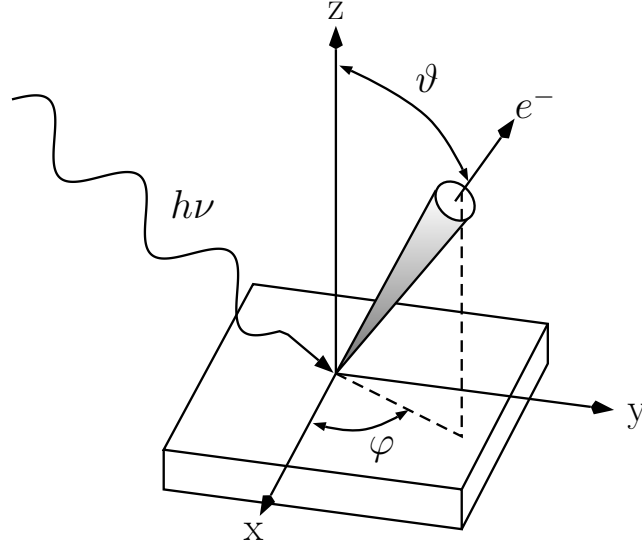


Abbildung 3.10: Messanordnung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Für jedes Spektrum werden gleichzeitig die Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$  bestimmt.

Im Vakuum können die Photoelektronen als freie Elektronen betrachtet werden, so dass für die Dispersionsrelation gilt:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_{\parallel}^2 + K_{\perp}^2) \quad (3.29)$$

Innerhalb des Festkörpers können die Photoelektronen durch eine Blochwelle<sup>14</sup> beschrieben werden. Aufgrund der Stetigkeitsbedingung für diese Wellen beim Übergang vom Festkörper zum Vakuum bleibt die parallele Komponente des Impulses  $K$  erhalten:

$$K_{\parallel} = (k_{\parallel} + G_{\parallel}) + g_{\parallel} \quad (3.30)$$

wobei  $G_{\parallel}$  reziproke Gittervektoren des Volumenkristalls und  $g_{\parallel}$  reziproke Gittervektoren der Oberfläche darstellen. Legt man ein periodisches Zonenschema zugrunde, indem die Vektoren  $k_{\parallel}$  auf die erste Brillouin-Zone projiziert werden, so vereinfacht sich Gleichung (3.30) zu:

$$K_{\parallel} = k_{\parallel} \quad (3.31)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.29) und (3.31) kann man die parallele Impulskomponente  $k_{\parallel}$  wie folgt bestimmen:

$$|k_{\parallel}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \vartheta \quad (3.32)$$

<sup>14</sup> $\Psi(k, r) = \sum_G c_{k+G} e^{i(k+G) \cdot r}$

Die Bestimmung der senkrechten Impulskomponente  $k_{\perp}$  ist etwas komplizierter, da man einige Annahmen über die Dispersion der Endzustände treffen muss. Für energetisch hinreichend hoch gelegene Endzustände kann die Dispersion, wie in Gleichung (3.29) durch die Parabel quasi-freier Elektronen beschrieben werden. Darüber hinaus muss jedoch beachtet werden, dass die senkrechte Impulskomponente  $k_{\perp}$  beim Austritt aus der Oberfläche nicht erhalten bleibt. Wie bereits in Abbildung 3.3 gezeigt wurde, verringert sich der Impuls senkrecht zur Oberfläche aufgrund des Einflusses des inneren Potentials  $V_0 = \phi + \mu$ . Die Energie des Endzustandes kann daher, bezüglich des Fermi-Niveaus, wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} E_f &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_f + G)^2 - \mu \\ &= E_{kin} + \phi \end{aligned} \quad (3.33)$$

wobei  $\mu$  das chemische Potential der Probe und  $\phi$  die Austrittsarbeit ist. Unter Verwendung des reduzierten Zonenschemas erhält man somit für den Betrag der senkrechten Impulskomponente  $k_{\perp}$  folgenden Ausdruck:

$$|k_{\perp}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} \cos^2 \vartheta + eV_0)} \quad (3.34)$$

Mit den Gleichungen (3.32) und (3.34) kann man nun die genaue Position im reziproken Raum bestimmen. Um die Bandstruktur hinsichtlich der senkrechten Impulskomponente experimentell zu bestimmen, werden Spektren in Normalemission für verschiedene Anregungsenergien aufgenommen. Die Bandstruktur in Abhängigkeit der parallelen Impulskomponenten erhält man durch Variation der Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$ .

### 3.5 THEORETISCHE BESTIMMUNG DER BANDSTRUKTUR

Die korrekte Beschreibung elektronischer Zustände in einem Festkörper kann nur über die Lösung der Schrödinger-Gleichung des kompletten Systems, bestehend aus Elektronen und Atomrümpfen beziehungsweise Ionen, erfolgen. Dabei kann der Hamilton-Operator der Störungsrechnung durch folgende Terme zusammengefasst werden:

$$H = H_{ion} + H_{el} + H_{ion-el} \quad (3.35)$$

wobei gilt:

$$H_{ion} = \sum_{\mu} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} V_{ion-ion}(\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \right] \quad (3.36)$$

$$H_{el} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \quad (3.37)$$

$$H_{ion-el} = \sum_{\mu} \sum_i V_{ion-el}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\mu}) \quad (3.38)$$

und  $V_{ion-ion}$  sowie  $V_{ion-el}$  die Ion-Ion-Wechselwirkung beziehungsweise die Ion-Elektron-Wechselwirkung darstellen. Der Vektor  $\mathbf{R}_{\nu}$  bezeichnet eine Ionenposition.

Aufgrund der hohen Anzahl der zu berücksichtigenden Teilchen<sup>15</sup> ist das Problem ohne die Anwendung adäquater Näherungsmethoden und Ansätze nicht mehr lösbar. Im Folgenden werden die wichtigsten Ansätze und Näherungen zur Berechnung der elektronischen Struktur kurz vorgestellt. Detaillierte Beschreibungen der Methoden und Geschichte der theoretischen Bestimmung der elektronischen Bandstruktur von Festkörpern findet man in der Fachliteratur unter anderem in [94–101].

### Born-Oppenheimer-Näherung

Eine erste Vereinfachung des Problems stellt die effektive Entkopplung des ionischen vom elektronischen System in Form der Born-Oppenheimer-Näherung dar [102]. Sie wird auch als adiabatische Näherung bezeichnet und basiert auf der Tatsache, dass Elektronen wesentlich leichter sind als die Atomrümpfe. Dies hat zur Folge, dass sich Elektronen wesentlich schneller bewegen als die Atomrümpfe. Man kann deshalb auch sagen, dass die Elektronen der Bewegung der Atomrümpfe adiabatisch folgen oder in anderen Worten, dass auf der Zeitskala der Elektronenbewegung die Position der Atomrümpfe fix ist. Somit kann der Hamiltonoperator aus Gleichung (3.35) zunächst auf die Terme (3.37) und (3.38) reduziert werden.

Des Weiteren wird das Kristallgitterpotential als streng periodisch und regelmäßig angesehen. Das bedeutet, dass insbesondere Defekte und Oberflächen bei der Berechnung der Elektronenenergieeigenwerte nicht berücksichtigt werden. Um die Komplexität der Rechnung weiter zu senken, kann man vereinfachende Annahmen über das

<sup>15</sup>Für einen Festkörper von 1cm Kantenlänge geht man gewöhnlich von einer Teilchenzahl in der Größenordnung von  $10^{23}$  aus. Durch Symmetriebetrachtungen und die Anwendung des Bloch-Theorems [92, 93] kann die Anzahl der zu berücksichtigenden Teilchen jedoch auf diejenigen innerhalb einer Elementarzelle reduziert werden.



Kristallgitterpotential treffen. Eine solche Vereinfachung ist das sogenannte *Muffin-Tin*-Potential [103,104]. In dieser Näherung wird das Kristallgitterpotential auf eine idealisierte Form reduziert, in der die Bereiche nahe der Atomrümpfe eine sphärische Symmetrie aufweisen und die dazwischen liegenden Bereiche als konstant angesehen werden. Abbildung 3.11 verdeutlicht den Unterschied zwischen einem realistischen Potential, oder auch *Full-Potential*, und der *Muffin-Tin*-Näherung.

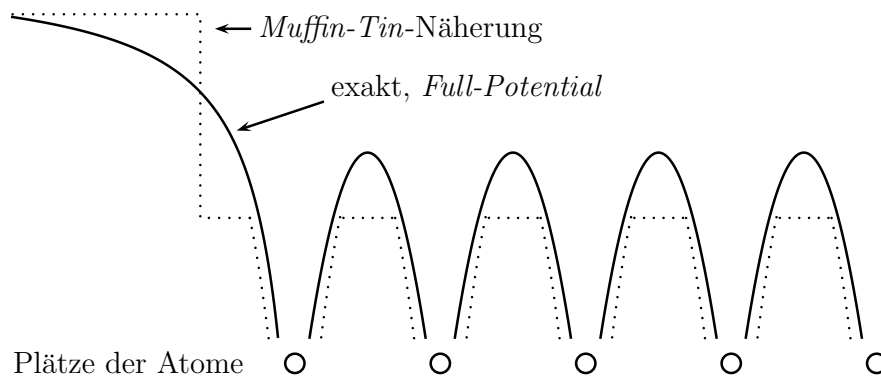


Abbildung 3.11: Erwarteter (durchgehende Linie) und als Näherung verwendeter (gepunktete Linie) Potentialverlauf in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche.

### Dichtefunktionaltheorie

Selbst unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung stellt die Lösung der Schrödinger-Gleichung des einfachen Hamilton-Operators  $H_0$ , welcher die elektronischen Wellenfunktionen bestimmt, eine sehr komplizierte Aufgabe dar. Dies liegt hauptsächlich an der hohen Anzahl der Teilchen und der langreichweitigen Elektron-Elektron-Wechselwirkung. An dieser Stelle liefert die Dichtefunktionaltheorie den wesentlichen Ansatz zur Vereinfachung der Rechnungen. Das Fundament der Dichtefunktionaltheorie bilden die Hohenberg-Kohn-Theoreme [105]:

1. Bei einem nicht entarteten Grundzustand ist die Grundzustandsenergie  $E_{GZ}$  des inhomogenen Elektronengases ein Funktional der Grundzustandselektronendichte  $n$ :  $E_{GZ} = E(n)$
2. Ist der Grundzustand nicht entartet, so nimmt das Energiefunktional  $E_{GZ} = E(n)$  bei Variation der Elektronendichte sein Minimum bei der tatsächlich vorhandenen Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r})$  ein.

Die Elektronendichte ist dabei direkt mit der Wellenfunktion  $\Psi$  verknüpft:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.39)$$

Für die zu minimierende Grundzustandsenergie gilt darüber hinaus das Kohn-Sham-Gesamtenergiefunktional aus Gleichung (3.40).

$$\begin{aligned} E[\{\Psi_i\}] = & 2 \sum_i \int \left( \Psi_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi_i \right) d^3\mathbf{r} && \text{(kinetische Energie des Elektrons)} \\ & + \int \left( V_{ion}(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} && \text{(Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron)} \\ & + \frac{e^2}{2} \int \left( \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' && \text{(Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen)} \\ & + E_{ion}(\{R_I\}) && \text{(Wechselwirkung zwischen den Ionen)} \\ & + E_{XC}[n(\mathbf{r})] && \text{(Austausch-Korrelationsenergie der Elektronen)} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Darin beschreibt der erste Term die kinetische Energie der Elektronen und der zweite Term die Wechselwirkungsenergie in einem statischen, periodischen Kristallpotential. Der dritte Term wird durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen bestimmt, während der vierte Term die Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomrümpfen bezeichnet. Aufgrund der adiabatischen Näherung ist dieser Beitrag konstant. Die ersten vier Terme lassen sich explizit berechnen, so dass die prinzipielle Unbestimmbarkeit der Gesamtenergie allein auf den fünften Term entfällt. Für diesen als Austauschkorrelationsfunktional bezeichneten Term, der einen wesentlichen Einfluss auf die Bestimmung der Bandlücke hat, muss also eine weitere Näherung gefunden werden.

Es ergibt sich damit für die Valenzelektronen die Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung in einem effektiven, periodischen Potential  $V_{eff}$ , in dem sowohl das Kristallgitterpotential als auch der Einfluss lokalisierter Elektronen und der restlichen

Valenzelektronen berücksichtigt ist, zu:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(n, \mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

mit

$$\begin{aligned} V_{eff}(n, \mathbf{r}) &= V_{ion}(\mathbf{r}) && \text{(Kristallgitterpotential)} \\ &+ V_H(n, \mathbf{r}) && \text{(Hartree-Potential)} \\ &+ V_{XC}(n, \mathbf{r}) && \text{(Austausch-Korrelationspotential)} \end{aligned}$$

In dieser sogenannten Kohn-Sham-Gleichung beschreibt das Hartree-Potential die klassische Wechselwirkung zwischen den Elektronen [106]. Da die Einteilchenpotentiale  $V_H(n, \mathbf{r})$  und  $V_{XC}$  Funktionale der Elektronendichte  $n$  sind, deren Kenntnis die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (3.41) voraussetzt, erfolgt die Berechnung in selbst-konsistenter, also rekursiver Weise. Dabei wird zunächst ein geeigneter Ansatz für die Elektronendichte  $n(r)$  beziehungsweise für das effektive Potential  $V_{eff}$  gewählt, mit dem über die Kohn-Sham-Gleichung eine Lösung für  $E$  und  $\Psi$  bestimmt wird. Die Elektronendichte lässt sich dann mittels Gleichung (3.39) bestimmen.

Auf Basis der Hohenberg-Kohn-Theoreme ist die Gesamtenergie des Systems eine Funktion der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ . Dies erlaubt über das Kohn-Sham-Gesamtenergie-Funktional (3.40) die Bestimmung eines neuen, angepassteren effektiven Potentials  $V_{eff}$ , mit dem erneut die Kohn-Sham-Gleichung (3.41) gelöst werden kann. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis die Energieeigenwerte und die Wellenfunktion sich innerhalb gewählter Grenzen nicht mehr ändern. Für ein gelöstes System von  $E$  und  $\Psi$  lässt sich die Dispersion  $E(\mathbf{k})$  über die Bildung der Säkular-Determinante bestimmen:

$$\det(H_{ij} - E\delta_{ij}) = 0 \quad \implies n \text{ Lösungen für } E, n \in \mathbb{N} \quad (3.42)$$

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie existiert eine Vielzahl von verschiedenen Ansätzen und Näherungen um das Energieeigenwertproblem zu lösen. Die wesentlichen Unterschiede bestehen dabei im Ansatz des Austausch-Korrelationspotentials  $V_{XC}(n, r)$  sowie der Form der Wellenfunktion. Abbildung 3.12 zeigt eine Übersicht darüber, an welchen Elementen der Kohn-Sham-Gleichung die verschiedenen Ansätze und Näherungen wirken [107].

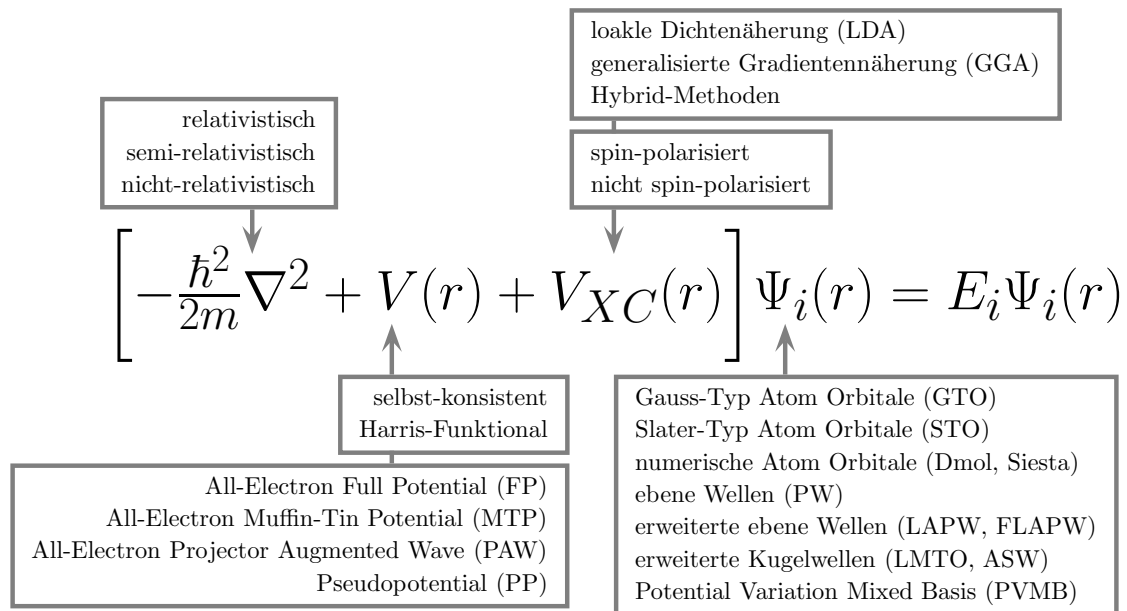


Abbildung 3.12: Ansätze und Näherungen sowie die Elemente auf die sie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wirken, nach Wimmer [107].

## 4 MOMBE PROZESS

Bei der Herstellung von einkristallinem Zinkoxid kann man zwei Bereiche des Wachstums, Volumenwachstum und Schichtwachstum, unterscheiden.

Einkristalline  $ZnO$ -Volumenkristalle sind heute kommerziell gut verfügbar. Sie werden hauptsächlich durch Gasphasentransport, durch hydrothermale Züchtung oder durch Wachstum aus der Schmelze hergestellt [23]. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Zinkoxid [108] ist das Wachstum aus der Schmelze und der Gasphasentransport schwierig zu steuern. Die niedrige Übersättigung der Lösung während der hydrothermalen Züchtung favorisiert jedoch ein Kristallwachstum. Die hydrothermale Züchtung ist gut steuerbar und liefert heute die meisten auf dem Markt befindlichen  $ZnO$ -Volumenkristalle.

Dünne Filme und epitaktische Schichten von Zinkoxid können mit einer Vielzahl unterschiedlicher Methoden präpariert werden. Magnetronspütern, verschiedene Varianten der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), Molekularstrahlepitaxie (MBE), Elektrodeposition, gepulste Laser Deposition (PLD), Sprühpyrolyse oder auch Hybridmethoden, die verschiedene Abscheidetechniken vereinen, finden ihre Anwendung. Eine gute Übersicht der verschiedenen Präparationsmethoden ist bei Özgür [23] und Meier [28] zu finden.

### 4.1 GRUNDPRINZIP DER MOMBE

Die metallorganische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE<sup>16</sup>) ist eine Hybridtechnik aus herkömmlicher Molekularstrahlepitaxie (MBE) und chemischer Gasphasenabscheidung (CVD). MOMBE vereint dabei die Vorteile beider Abscheidetechniken. Zum einen erlaubt der gerichtete Strahl der Quellen die Präparation von abrupten Halbleiterheterokontakten mit einer Genauigkeit im Monolagenbereich. Zum anderen erlaubt die Verwendung gasförmiger Ausgangsstoffe eine präzise Kontrolle des Materialflusses und eine einfache Skalierung des Prozesses auf großflächige Anwendungen [109].

Liegt der Gesamtdruck während der Abscheidung unter  $10^{-5} \text{ mbar}$  und werden ausschließlich gasförmige Ausgangsstoffe verwendet, so wird auch häufig der Begriff der chemischen Strahlepitaxie (CBE<sup>17</sup>) verwendet.

Abbildung 4.1a zeigt schematisch den MOMBE Prozeß. Die Precursoren werden im gasförmigen Zustand in die Wachstumskammer eingelassen. Dosierte man den Druck dabei so, dass er zu keinem Zeitpunkt höher als  $10^{-4} \text{ mbar}$  ist, so bleibt

<sup>16</sup>Englisch: Metal Organic Molecular Beam Epitaxy

<sup>17</sup>Chemical Beam Epitaxy, MOMBE und CBE werden in dieser Arbeit synonym verwendet.

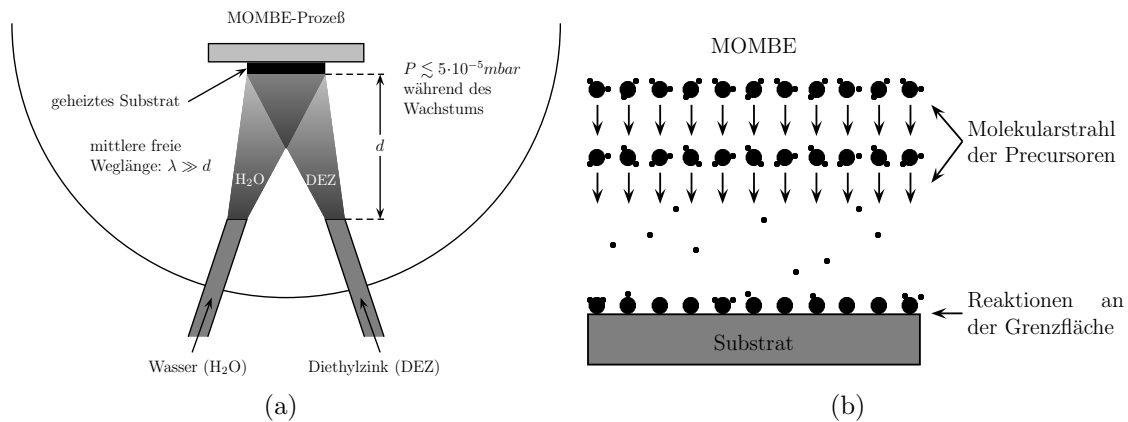


Abbildung 4.1: a) Schematische Darstellung des MOMBE Prozesses innerhalb der Wachstumskammer b) Schematische Darstellung der Wachstumskinetik für MOMBE

die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Moleküle größer als der Abstand zwischen Einlass und Substrat. Die Quellen können daher als gerichtete Molekülstrahlen aufgefasst werden. An der geheizten Substratoberfläche zersetzen sich die Ausgangsstoffe pyrolytisch und reagieren miteinander. Dies ist schematisch in Abbildung 4.1b gezeigt. Die hierbei ablaufenden chemischen Prozesse können zum Teil sehr komplex sein. Adsorption, Chemisorption, Desorption, Pyrolyse sowie chemische Reaktionen bilden an der Oberfläche, je nach Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gleichgewicht. In dieser Hinsicht unterscheiden sich MOMBE und die klassische MBE, bei der das Wachstum im Wesentlichen durch die Diffusion an der Oberfläche bestimmt ist. Auch die für die Beschreibung der Gasphasenabscheidung angewandten Methoden spiegeln die Vorgänge beim Wachstum mittels MOMBE nicht adäquat wieder. Die in der Gasphasenabscheidung verwendeten Drücke sind so hoch, dass es zur Ausbildung einer stehenden, gasförmigen Grenzschicht über der Oberfläche kommt, innerhalb derer die wesentlichen Reaktionsschritte ablaufen. Da eine solche Grenzschicht in der MOMBE nicht existiert, erfordert die korrekte Beschreibung einen oberflächenspezifischen Ansatz.

## 4.2 MOMBE VON ZINKOXID

Die Präparation epitaktischer Zinkoxidschichten mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung ist ein etabliertes Verfahren. Es existiert eine Vielzahl von Studien für verschiedene Precursoren und Reaktionsbedingungen [110–114]. Die metallorganische Abscheidung bei niedrigen Drücken mittels MOMBE ist jedoch recht wenig untersucht [115–119]. Der Großteil der in der Literatur gefundenen Studien verwen-

det Diethylzink (DEZ) als Zinkprecursor. Darüber hinaus wurden auch Versuche mit Dimethylzink, Zink-Acetylacetonat oder Zinkhalogenen durchgeführt. Wasser dient fast immer als Sauerstoffprecursor, aber auch Isopropanol, tert-Butanol, Aceton oder Stickoxide finden Verwendung [23].

#### 4.2.1 Precursoren

In dieser Arbeit werden Diethylzink und Wasser als Ausgangsstoffe der Präparation von Zinkoxid verwendet. Die wesentlichen strukturellen und chemischen Eigenschaften beider Stoffe werden im Folgenden vorgestellt.

### Diethylzink

Diethylzink  $Zn(C_2H_5)_2$  gehört zur Stoffklasse der Dialkylzinkverbindungen und ist eine metallorganische Verbindung. Die Synthese von Diethylzink im Jahr 1848 durch Frankland [120] war die Geburtsstunde der metallorganischen Chemie überhaupt. Frankland versuchte Methyl- und Ethylradikale durch die Dehalogenierung von Methyl- beziehungsweise Ethyliodid herzustellen. Dabei erhielt er die festen Organozinkiodide, welche durch Erwärmen Dimethyl- beziehungsweise Diethylzink ergeben. Frankland erkannte das Potential dieser Entdeckung und startete die Entwicklung der Organozinkchemie. Bald darauf wurden Organozink-Verbindungen intensiv für die Synthese von metallorganischen Verbindungen anderer Elemente sowie als Zwischenprodukt der organischen Synthese im Allgemeinen verwendet.

Diethylzink ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von  $T_{mp}=28^\circ\text{C}$  und einem Siedepunkt von  $T_{bp}=118^\circ\text{C}$  bei 1.013bar beziehungsweise  $T_{bp}=27^\circ\text{C}$  bei 40mbar [121, 122]. Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur wurde durch Kuniya [123] untersucht. Ab einer Temperatur von  $T=-20^\circ\text{C}$  steigt der Dampfdruck und erreicht bei Raumtemperatur einen Wert von  $P_{vp} \approx 27\text{mbar}$ .

Diethylzink ist pyrophor und reagiert explosiv mit Wasser und protischen Lösungsmitteln, lässt sich jedoch ohne Zersetzung in aprotischen, nicht-polaren sowie moderat oder stark-polaren Lösungsmitteln lösen. Die Pyrolyse von Diethylzink verläuft in zwei Schritten, ein Schritt für jede Zink-Kohlenstoff-Bindung. Dabei ist der zweite Schritt wesentlich schneller als der erste. Die Dissoziationsenergien liegen bei  $\Delta H_1 = 2.27\text{eV}$  und  $\Delta H_2 = 0.95\text{eV}$  für die Spaltung der ersten beziehungsweise der zweiten Bindung [124].

Photoelektronenspektroskopie an Diethylzink in der Gasphase ergab eine Bindungsenergie des  $Zn3d$ -Niveaus von  $E_{b,3d} = 16.843\text{eV}$  und eine Spin-Bahn-Aufspaltung von  $\Delta E_{b,3d} = 0.333\text{eV}$  [125]. In Abbildung 4.2a wird die Struktur

des Diethylzinkmoleküls schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt weiterhin ein Massenspektrum von Diethylzink, das nach jedem Befüllen der Quelle und in regelmäßigen Abständen zur Kontrolle der Precursorqualität aufgenommen wurde. Im Gegensatz zu anderen Dialkylzinkverbindungen verursacht Diethylzink wesentlich geringere Kohlenstoffverunreinigungen beim Zinkoxidwachstum [109, 123]. Dies ist ein Hauptgrund für die Verwendung dieses Precursors in dieser Arbeit.

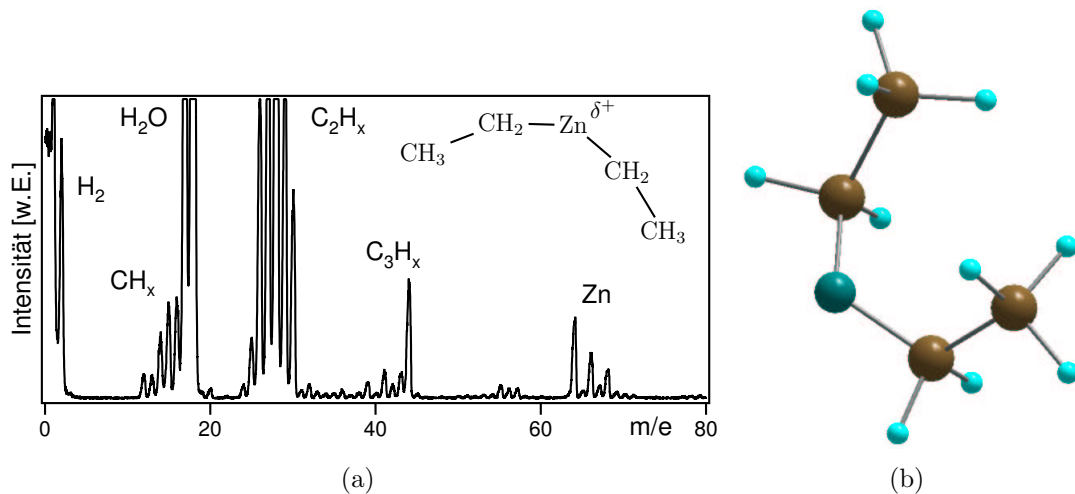


Abbildung 4.2: a) Massenspektrum sowie b) 3D-Darstellung des Diethylzinkmoleküls, die braunen Kugeln repräsentieren Kohlenstoffatome, die hellblauen Wasserstoff, Zink ist dunkelgrün dargestellt.

## Wasser

Abbildung 4.3 zeigt die chemische Struktur und das Massenspektrum des Wassermoleküls. Für die Präparation von Zinkoxid wurde in dieser Arbeit ausschließlich deionisiertes Reinstwasser verwendet. Die spezifische Leitfähigkeit betrug  $\sigma = 8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$ . Vollkommen reines Wasser besitzt bei 18°C eine spezifische Leitfähigkeit von  $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$  [126]. Der Dampfdruck von Wasser hat bei 20°C einen Wert von  $P_{vp} \approx 23 mbar$ . Die Spaltungsenthalpie des Wassermoleküls beträgt  $\Delta H = 286.02 kJ mol^{-1} = 2.96 eV$  [126].

Die chemische Reaktion von Wasser und Diethylzink wurde unter anderem von Herold [127] und Kuran [128] untersucht. In beiden Studien wird eine zweistufige Reaktion über das Zwischenprodukt Ethylzinkhydroxid diskutiert. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an gasförmigem, festem und flüssigem Wasser findet man bei Shibaguchi [129], Banna [130] beziehungsweise Weber [131]. Für eine weitergehende Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des



Wassers sei auf die Standardliteratur [126] verwiesen.

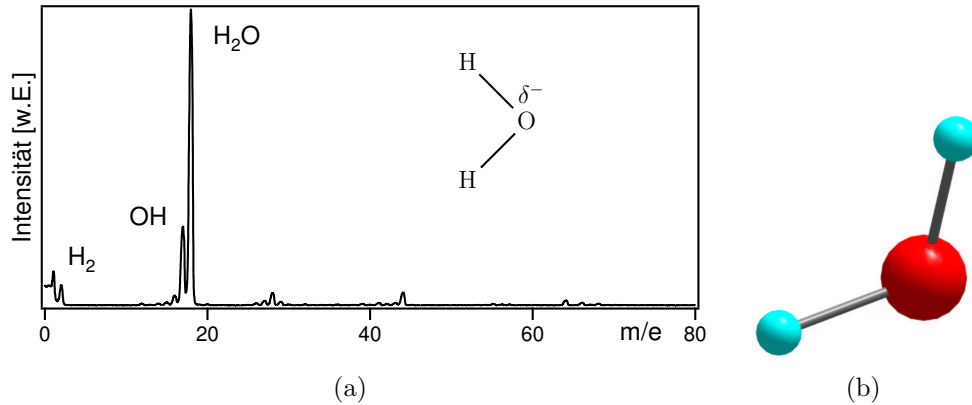
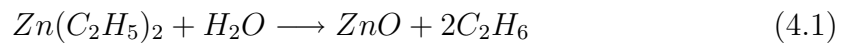


Abbildung 4.3: a) Massenspektrum sowie b) 3D-Darstellung des Wassermoleküls, Sauerstoff ist rot und Wasserstoff hellblau dargestellt.

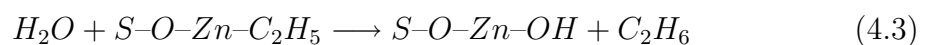
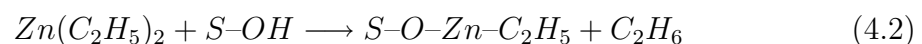
#### 4.2.2 Reaktion und Kinetik

Die Bruttoreaktionsgleichung der Bildung von Zinkoxid aus Diethylzink und Wasser lautet:



Die Kinetik dieser Reaktion in der Gasphase und an einer Grenzfläche ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Für den Grenzfall relativ hoher Drücke<sup>18</sup> zeigen theoretische Untersuchungen [132], dass Dihydroxozink  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  das Zwischenprodukt mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ist. Es wird vorgeschlagen, dass sich die Umwandlung von Dihydroxozink in Zinkoxid über eine Trimerisierung dreier Dihydroxozinkmoleküle vollzieht. Ein solcher Mechanismus ist im Fall der MOMBE eher unwahrscheinlich, da die Moleküle nicht in der Gasphase miteinander reagieren können, sondern direkt auf die Oberfläche treffen.

Für das Zinkoxidwachstum mittels MOMBE ist eine zweistufige chemische Reaktion direkt an der Oberfläche, wie sie von Yousfi [116] und Lujala [133] vorgeschlagen wird, wahrscheinlicher. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen lauten:



wobei S die Oberflächenkomponente darstellt. Abbildung 4.4 zeigt diesen Prozeß schematisch.

<sup>18</sup> $P \gtrsim 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ , im Bereich der Gasphasenabscheidung (CVD)

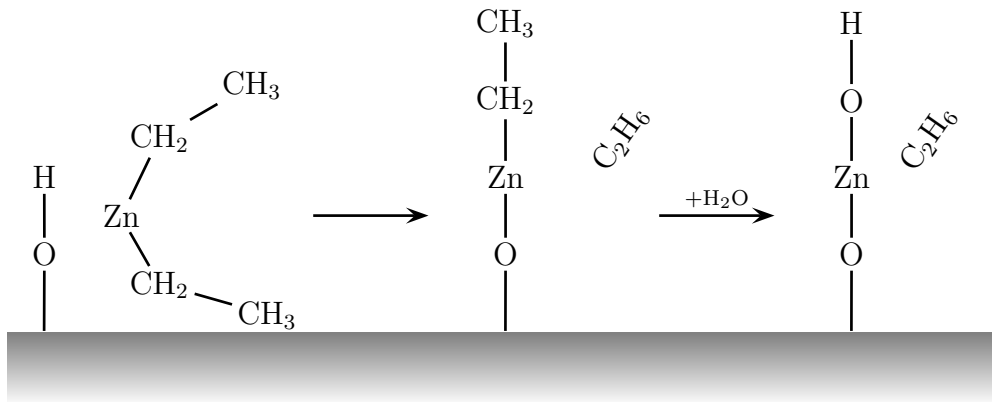


Abbildung 4.4: MOMBE Wachstum von Zinkoxid nach [116].

### 4.3 SYMMETRIE UND GITTERFEHLANPASSUNG

Der Begriff Epitaxie leitet sich aus dem Griechischen ab und bezeichnet das geordnete Kristallwachstum auf einem Substrat, welches dabei die Ordnung der wachsenden Kristallschicht vorgibt. Im Gegensatz zur Homoepitaxie, bei der Substrat- und Depositmaterial identisch sind, hängt bei der Heteroepitaxie die Qualität der epitaktischen Schicht stark von den kristallografischen Eigenschaften der verwendeten Materialien ab. Die Symmetrieanpassung und die Gitterfehlانpassung an der Grenzfläche spielen hierbei eine besonders wichtige Rolle.

#### Symmetrieanpassung

Die Symmetrie an der Oberfläche des Substrats kann das Wachstum der epitaktischen Schicht auf verschiedene Art beeinflussen. Es können drei Fälle unterschieden werden [134]:

1. Die Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht entspricht vollständig der Symmetrie des Depositvolumenmaterials. In diesem Falls wächst das Depositmaterial vollständig einkristallin auf. Dieser Vorgang wird als dreidimensionales epitaktisches Wachstum bezeichnet.
2. Die Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht unterscheidet sich von der Symmetrie des Depositvolumenmaterials. Sie enthält eine  $\infty$ -zählige Drehachse, die Texturachse. Das aufwachsende Material wächst in diesem Fall nur in Richtung dieser kristallografischen Orientierung auf, wobei die Kristallite statistisch azimuthal verteilt sind. Man spricht von eindimensionalem epitaktischen Wachstum.

3. Die Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht enthält eine  $n$ -zählige Drehachse, die durch die Symmetrie der Substratfläche bedingt ist. Dies führt zu einer eindimensionalen Epitaxie mit azimuthaler Vorzugsrichtung.

Mathematisch lässt sich dieser Sachverhalt durch die Einführung der Flächensymmetriegruppe  $F(hkl)$  kristallografischer Flächen  $\{hkl\}$  beschreiben. Diese ergibt sich aus der Schnittmenge der Punktsymmetriegruppe  $P_K$  des Kristalls mit der kontinuierlichen Symmetriegruppe  $\infty m$  unter der Nebenbedingung, dass die  $\infty$ -zählige Drehachse  $X_\infty$  parallel zur Flächennormalen  $\mathbf{n}(hkl)$  der kristallografischen Fläche verläuft. Es gilt:

$$F(hkl) = P_K \cap \infty m \mid_{X_\infty \parallel \mathbf{n}(hkl)} \quad (4.4)$$

Vollständige dreidimensionale Epitaxie ist dann zu erwarten, wenn die Punktsymmetriegruppe des Substrates  $F_S(hkl)$  vollständig in der Punktsymmetriegruppe der zum Substrat parallel wachsenden Depositfläche  $F_D(hkl)$  enthalten ist, also wenn  $F_S(hkl) \subseteq F_D(hkl)$  gilt. Ist dies nicht der Fall, gilt also  $F_S(hkl) \not\subseteq F_D(hkl)$ , so muss mit eindimensionaler Epitaxie multipler Orientierung gerechnet werden.

### Gitterfehlpassung

Neben der Symmetrie spielt auch der Unterschied der Gitterkonstanten eine wesentliche Rolle für die Qualität der epitaktischen Depositschicht. Ein quantitatives Maß für die Beschreibung des Unterschiedes der Gitterkonstanten bietet die Gitterfehlpassung  $f$ . Es gilt [135]:

$$f = \frac{a_S - a_D}{a_D} \quad (4.5)$$

wobei  $a_S$  und  $a_D$  die Gitterkonstanten von Substrat und Deposit darstellen. Diese Definition ist jedoch nur bedingt anwendbar. Im Allgemeinen wird die tatsächliche Oberflächenmasche nicht durch die Gitterkonstanten des Volumenkristalls repräsentiert. In diesem Fall bietet die Flächengitterfehlpassung  $f^*$  eine bessere Beschreibung der Beziehung zwischen Substrat und Deposit. Diese wird als arithmetisches Mittel aus den zwei Richtungsfehlpassungen  $f^\perp$  und  $f^\parallel$  gebildet, die entsprechend Gleichung (4.5) aus den Gitterabständen  $r$  der Flächeneinheitszelle der Grenzfläche für zwei senkrecht aufeinander stehende Kristallrichtungen abgeleitet werden. Es gilt:

$$f^* = \frac{1}{2} (f^\perp + f^\parallel) = \frac{1}{2} \left( \frac{r_S^\perp - r_D^\perp}{r_D^\perp} + \frac{r_S^\parallel - r_D^\parallel}{r_D^\parallel} \right) \quad (4.6)$$

Darüber hinaus ist bei der Heteroepitaxie die Änderung der Gitterkonstanten aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der verwendeten Materialien zu beachten. Dies führt unter Berücksichtigung von:

$$a(T) = a_0 \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_0)) \quad (4.7)$$

zu einer temperaturabhängigen Flächengitterfehlانpassung  $f^*(T)$ . Dabei ist  $a_0$  die Gitterkonstante bei Raumtemperatur  $T_0$ .

Eine geringe Gitterfehlانpassung garantiert jedoch nicht notwendigerweise ein erfolgreiches epitaktisches Wachstum [136]. Neben der Symmetrie und der Gitterfehlانpassung spielen auch die Grenzflächenadhesion, die chemische und thermische Stabilität des Substrates und strukturelle Eigenschaften der Substratoberfläche eine wesentliche Rolle [137]. Der Einfluss dieser Eigenschaften wird jeweils in den Abschnitten 6.1, 6.2 und 6.3 für die in dieser Arbeit untersuchten Heteroepitaxiesysteme diskutiert. Für eine weiterführende theoretische Diskussion sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [135, 137–139].

#### 4.4 LEED ZUR CHARAKTERISIERUNG

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED<sup>19</sup>) ist eine sehr aussagekräftige Methode zur Aufklärung von Oberflächenstrukturen und zur Charakterisierung epitaktischer Schichten. Die Anfänge dieser Methode gehen zurück auf C.J. Davisson und L.H. Germer. Sie führten 1927 das erste Beugungsexperiment mit einem Prototyp der heute standardmäßig verwendeten LEED-Systeme durch [140]. Davisson und Germer konnten mit ihrem Experiment die 1924 von de Broglie postulierte Wellennatur der Elektronen bestätigen. Hiernach besitzt ein Elektron mit der Masse  $m_e$  und Impuls  $p$  beziehungsweise kinetischer Energie  $E_{kin}$  eine Wellenlänge  $\lambda$  von:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E_{kin}}} \quad (4.8)$$

In einem LEED-Experiment werden Elektronen bekannter Energie als kollimierter Strahl auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Typische kinetische Energien in einem solchen Experiment liegen im Bereich von  $E_{kin} = 10 \dots 200 \text{ eV}$ . Damit ergeben sich nach Gleichung (4.8) Wellenlängen von  $\lambda = 3.87 \text{ \AA} - 0.87 \text{ \AA}$ , die im Bereich der Atomabstände im Festkörper liegen. Die Elektronen können also an der Oberfläche gebeugt werden. Aus den charakteristischen Beugungsmustern kann man eine Vielzahl von Informationen ablesen.

---

<sup>19</sup>Englisch: Low Energy Electron Diffraction

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die prinzipielle Messanordnung einer LEED-Apparatur sowie Grundzüge der Theorie der Beugung niederenergetischer Elektronen vorgestellt. Im Anschluss daran wird gezeigt, wie man mit Hilfe der LEED-Daten Informationen über das innere Potential<sup>20</sup>  $V_0$  und die Facettierung der Oberfläche erhält.

#### 4.4.1 Messanordnung

Der linke Bereich in Abbildung 4.5 zeigt schematisch den Aufbau eines typischen LEED-Experiments<sup>21</sup>. Die Elektronen werden in einer Elektronenkanone als nahezu monoenergetischer, kollimierter Strahl erzeugt. Die Elektronenkanone besteht im Wesentlichen aus einer Glühkathode zur Emission der Elektronen und mehreren Elektroden, die die Elektronen fokussieren und beschleunigen. Die Elektronen treffen dann auf die im Zentrum eines Systems aus halbkugelförmigen Gittern positionierte Probe. Hier werden einige Elektronen so gebeugt, dass sie sich wieder in Richtung der Gitter bewegen. Die Gitter dienen hauptsächlich als Filter, denn sie lassen nur Elektronen mit kinetischer Energie oberhalb einer einstellbaren Schwelle passieren. Auf diese Weise wird das Signal-Rausch-Verhältnis durch Ausblenden der Sekundärelektronen verbessert. Elektronen, die die Gitter passiert haben, werden nun auf einen ebenfalls halbkugelförmigen Leuchtschirm beschleunigt und erzeugen so ein beobachtbares Beugungsmuster. Das Muster wird mit Hilfe einer digitalen Kamera aufgezeichnet und steht somit der weiteren Bearbeitung am Computer zur Verfügung.

Der Elektronenstrahl ist in Realität nicht so ideal-punktartig wie in Abbildung 4.5 gezeigt. Im mikroskopischen Maßstab sollte der Elektronenstrahl als unendlich ausgedehnte Welle angesehen werden. Ein solcher unendlich ausgedehnter Strahl kann durch eine ebene Welle der folgenden Form beschrieben werden:

$$A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.9)$$

Richtung und Energie der Welle sind wohldefiniert und durch  $\mathbf{k}$  bzw.:

$$E = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / 2m_e \quad (4.10)$$

gegeben. In einem realen LEED-Experiment sind weder Energie noch Richtung exakt definiert. Vielmehr setzt sich der Elektronenstrahl aus einer gewissen Zahl von

<sup>20</sup>Das innere Potential ist insbesondere für die Auswertung von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren von Bedeutung. Siehe auch Kapitel 3.

<sup>21</sup>Eine detailliertere Darstellung der LEED-Apparatur liefert Abbildung 5.3 auf Seite 58.

Wellen mit unterschiedlichen Richtungen und Energien zusammen. Als Folge der Unsicherheit in  $\mathbf{k}$  variiert die Phase des realen Strahls in unvorhersehbarer Weise. Dies ist unbedeutend solange man sich für kleine Bereiche auf der Probe interessiert, für große Bereiche muss man die Variation in  $\mathbf{k}$  jedoch berücksichtigen. Es gibt eine charakteristische Länge  $l_c$ , die beschreibt, welchen maximalen Abstand zwei Atome in der Oberfläche haben dürfen, so dass man Gleichung (4.9) zur Beschreibung der eingestrahlten Elektronenwelle verwenden kann. Die Länge  $l_c$  wird als Transferweite oder Kohärenzlänge bezeichnet und berechnet sich nach [141] zu:

$$l_c = \frac{2\pi|\mathbf{k}|^{-1}}{(2\sin^2(\alpha)(\overline{(\Delta\theta)^2}) + \cos^2(\alpha)(\overline{(\Delta E/E)^2})^{\frac{1}{2}}} \quad (4.11)$$

Hierbei bezeichnet  $\overline{(\Delta\theta)^2}$  die mittlere quadratische Strahlaufweitung,  $\overline{(\Delta E/E)^2}$  die normierte mittlere quadratische Abweichung der Energie, wobei  $E$  die mittlere Energie der Elektronen ist,  $\alpha$  ist der Winkel zwischen  $l$  und  $\mathbf{k}$ . Für das in dieser Arbeit verwendete LEED-System der Firma Omicron beträgt die Transferweite etwa 100...200Å. Atome, deren Abstand zueinander größer ist als die Transferweite, werden demnach von Wellen mit willkürlicher Phasenbeziehung bestrahlt. Da im Experiment der Elektronenstrahl einen Durchmesser von etwa 1mm hat, entsteht das Beugungsbild durch räumlich inkohärente Überlagerung der Intensitäten, die von sehr vielen Bereichen<sup>22</sup> der Größe der Transferweite kommen. Nur innerhalb dieser Bereiche tritt Interferenz auf.

#### 4.4.2 Beugung am Kristallgitter

Das Beugungsmuster in einem LEED-Experiment wird fast ausschließlich von elastisch gestreuten Elektronen hervorgerufen. Das wesentliche Ergebnis der Theorie der elastischen Streuung an einem periodischen Gitter lautet [93]:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (4.12)$$

mit:  $\mathbf{k}_0$  - Impuls des einfallenden Elektrons,  $\mathbf{k}$  - Impuls des gestreuten Elektrons und  $\mathbf{G}$  - reziproker Gittervektor.

Für ein bestimmtes  $\mathbf{k}_0$  bestimmt also  $\mathbf{G}$  das Beugungsmuster auf dem Leuchtschirm. Da der Schirm kugelförmig ist und die Probe im Zentrum der Kugel platziert ist, liefert das Beugungsmuster eine direkte Abbildung des reziproken Gitters. Dieser Zusammenhang ist im rechten Teil der Abbildung 4.5 gezeigt.

<sup>22</sup>Circa  $10^{10}$  Bereiche mit einem Durchmesser der Transferweite.

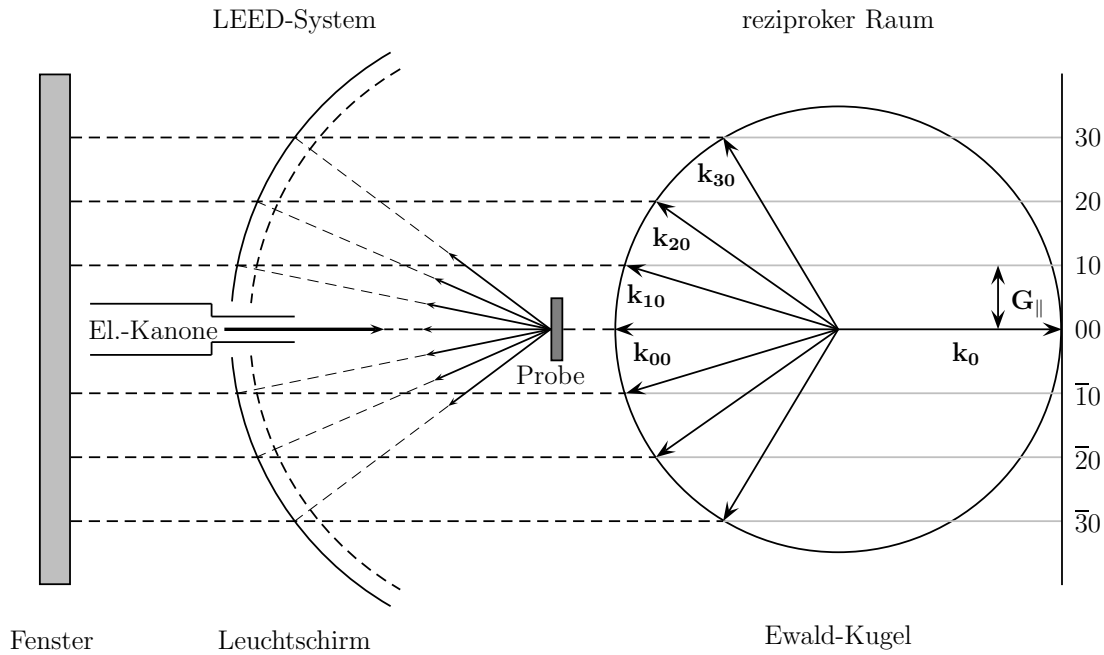


Abbildung 4.5: Darstellung des reziproken Raums mit Ewald-Konstruktion zur Bestimmung des zweidimensionalen Beugungsmusters.

Die Nomenklatur der Beugungsmuster orientiert sich ebenfalls an diesem Zusammenhang. Ein Reflex auf dem Leuchtschirm wird durch einen Strahl mit der Impulskomponente  $(\mathbf{k}_0 + \mathbf{G}_{||})$  erzeugt, wobei gilt:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 \quad (4.13)$$

Dieser Reflex wird dann als  $(hk)$  Reflex bezeichnet. Mit der Kenntnis der reziproken Gittervektoren  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  kann man nun die Einheitsmasche des realen Gitters mit den Basisvektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  berechnen. Es gilt:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad \text{mit } \delta_{ij} : \text{Kronecker-Symbol} \quad (4.14)$$

Neben der Existenz und Anordnung der Reflexe auf dem Leuchtschirm können auch die integrale Intensität der Reflexe und das Intensitätsprofil der Reflexe ausgewertet werden. Auf diese Weise erhält man Informationen über die Anordnung von Atomen in der Einheitsmasche beziehungsweise über die Anordnung und Größenverteilung von Domänen, Terrassen oder die Anordnung von Atomen an Defekten.

#### 4.4.3 Bestimmung des inneren Potentials

Das innere Potential  $V_0$  ist eine wichtige Größe in der Berechnung der senkrechten Impulskomponente  $k_{\perp}$  der Photoelektronen. LEED-Messungen ermöglichen

eine sehr genaue Bestimmung des inneren Potentials mit Hilfe sogenannter (I,V)-Kurven. Hierbei wird die Intensität des 00-Reflexes in Abhängigkeit der Energie der Primärelektronen aufgetragen. Der 00-Reflex ist in Normalemission, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, durch die Elektronenkanone verdeckt. Daher wird für diese Art der Messung die Probe um einen Winkel von  $\vartheta \approx 5^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen gedreht. Der dadurch entstehende Einfluß von  $k_{\parallel}$  kann jedoch vernachlässigt werden.

Unter Verwendung der kinematischen Näherung<sup>23</sup> und der Bragg-Bedingung<sup>24</sup> sowie Gleichung (3.34) ergibt sich für die Maxima der (I,V)-Kurven folgende Abhängigkeit:

$$n \cdot \frac{\pi}{d} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{kin} + e|V_0|)} \quad . \quad (4.15)$$

Dabei repräsentiert  $n$  die jeweilige Brillouin-Zone aus der das Maximum stammt und  $d$  den Abstand zweier aufeinander folgender Gitterebenen. Stellt man die Gleichung nach der kinetischen Energie der Elektronen um, so erhält man:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{8m_e d^2} n^2 - e|V_0| \quad . \quad (4.16)$$

Da  $n$  zunächst unbestimmt ist, werden zuerst theoretische Werte für die Lage der Intensitätsmaxima festgelegt. Es werden Werte von  $d = 3,25 \text{ \AA}$  und  $V_0 = 9,8 \text{ eV}$  [142] angenommen. Im zweiten Schritt werden die berechneten Werte an die gemessene (I,V)-Kurve angepasst. Trägt man nun die gemessenen Energiewerte  $E_{kin}^{I_{max}}$ , bei denen ein Intensitätsmaximum aufgetreten ist, gegen  $n^2$  auf, so kann man mit Hilfe linearer Regression das innere Potential  $V_0$  und den Gitterabstand  $d$  bestimmen. In Abschnitt 7.1 wird die Auswertung von (I,V)-Messungen an einer (11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Zinkoxidoberfläche diskutiert.

#### 4.4.4 Untersuchung facettierter Oberflächen

Die in Abbildung 4.5 gezeigte Konstruktion des LEED-Beugungsbildes mit Hilfe der Ewaldkugel geht von einer ebenen Oberfläche aus. Es kann jedoch vorkommen, dass durch den Wachstumsprozess die Ausbildung von Facetten, also bezüglich der Grundfläche verkippten Oberflächen favorisiert wird<sup>25</sup>. Weisen diese Facetten eine hohe Ordnung auf, so können sie im LEED-Bild zusätzliche Reflexe erzeugen. Die Auswertung dieser Reflexe erlaubt Rückschlüsse auf die Orientierung der Facetten und damit indirekt auch auf deren Entstehung.

<sup>23</sup>Die durch die einfallende Welle am Einzelatom gebildete Streuwelle wird als schwach angenommen, so dass Vielfachstreuung vernachlässigbar ist.

<sup>24</sup> $\mathbf{G} \cdot \mathbf{d} = n \cdot 2\pi$  wobei  $\mathbf{G} = 2 \cdot \mathbf{k} \cdot \cos \vartheta \approx 2 \cdot \mathbf{k}$

<sup>25</sup>Dies ist für die in Abschnitt 6.2 diskutierten Zinkoxid-Schichten auf Siliciumcarbid der Fall.



Abbildung 4.6 zeigt schematisch die Ewald-Konstruktion der Beugung niederenergetischer Elektronen für eine facettierte Oberfläche. Der Radius  $r$  der Ewald-Kugel errechnet sich nach Gleichung (4.8) aus der kinetischen Energie  $E_{kin}$  des einfallenden Elektronenstrahls und in guter Näherung zu:

$$\frac{1}{r} = \lambda = \sqrt{\frac{150}{E_{kin}}} \text{ \AA} \quad . \quad (4.17)$$

Die Lage der beobachteten LEED-Reflexe bestimmt sich auch hier aus den Schnittpunkten der reziproken Gittervektoren mit der Ewald-Kugel. Mit Hilfe der Energien ( $E_{kin,1}, E_{kin,2}$ ) beziehungsweise Wellenlängen ( $\lambda_1, \lambda_2$ ), bei denen die Reflexe der Oberfläche und der Facette übereinstimmen, kann man durch einfache geometrischer Argumente den Winkel zwischen Facette und Grundfläche bestimmen. Dieser berechnet sich aus der Differenz der Durchmesser der jeweiligen Ewaldkugeln  $L$  und dem reziproken Gittervektor  $|\mathbf{G}|$  der Oberfläche. Es gilt:

$$\tan \alpha = \frac{|\mathbf{G}|}{L} \quad (4.18)$$

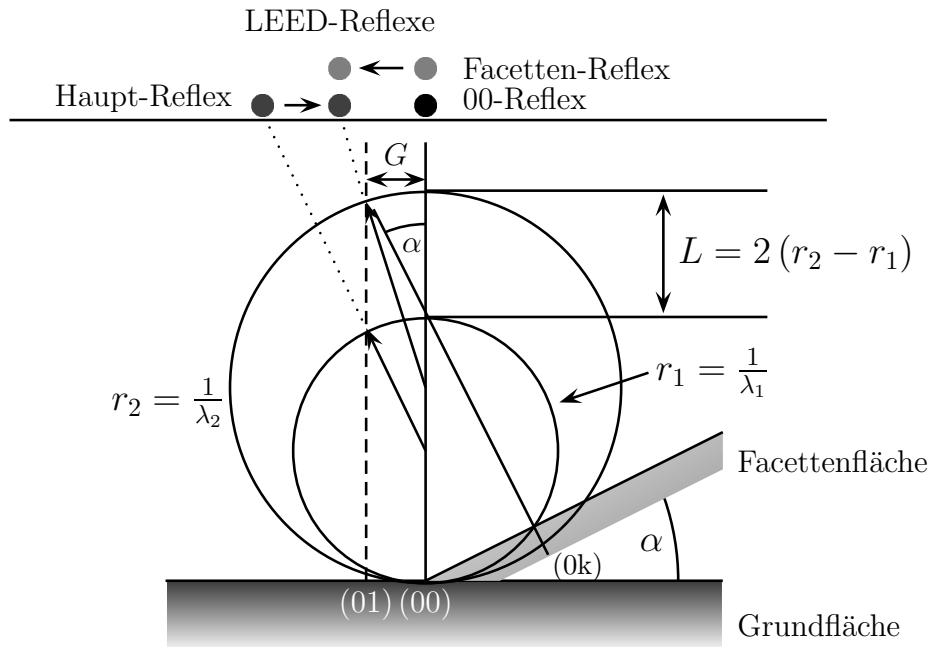


Abbildung 4.6: Ewald-Konstruktion für die Beugung niederenergetischer Elektronen an facettierten Oberflächen (nach [143]). Schematisch angedeutet ist die zu beobachtende Bewegung der Beugungsreflexe mit ansteigender Elektronenenergie.



## 5 EXPERIMENTELLER AUFBAU UND METHODEN

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Apparaturen zur Präparation und Analyse von  $ZnO$ -Oberflächen verwendet. Einige dieser Anlagen sind Bestandteil von Großgeräten des Hahn-Meitner-Instituts beziehungsweise BESSY-II. Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit eine UHV-Präparationskammer zur MOMBE-Abscheidung von Zinkoxid neu aufgebaut. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Apparaturen sowie spezielle experimentelle Methoden vorgestellt.

### 5.1 DAS INTEGRIERTE SYSTEM

Um die elektronischen Eigenschaften und die Morphologie von Oberflächen unabhängig von atmosphärischen Einflüssen untersuchen zu können, ist das Arbeiten im Ultrahochvakuum unerlässlich. Nur so kann die Reinheit der Proben in einem der Dauer des Experiments entsprechenden Zeitraum sichergestellt werden.

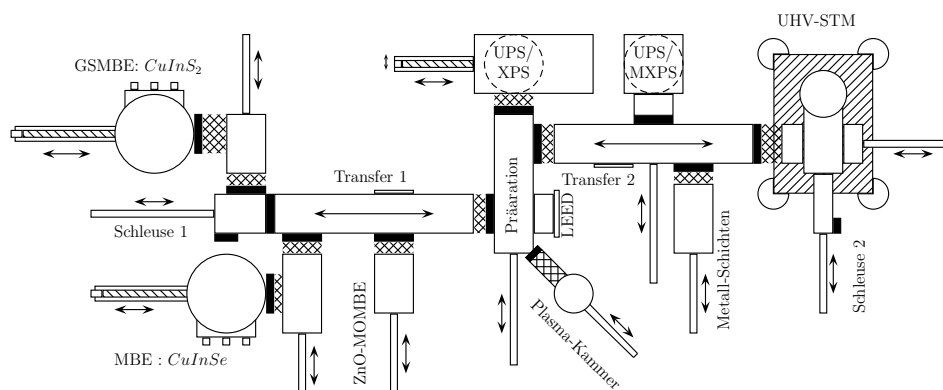


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Integrierten Systems zur Präparation und Analyse von Halbleiteroberflächen.

Das in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte *Integrierte System* am Hahn-Meitner-Institut umfasst mehrere UHV-Präparations- und Analysekammern, die durch ein Transfersystem miteinander verbunden sind. Neben einer normalen in-situ Oberflächenanalytik mittels Photoelektronenspektroskopie, LEED und Tunnelmikroskopie ermöglicht dieser Aufbau eine Vielzahl von experimentellen Möglichkeiten. So kann die Präparation und Analyse einer Probe in mehreren Schritten erfolgen, ohne dabei das Vakuum verlassen zu müssen. Darüber hinaus können verschiedene Präparations- und Analyseschritte beliebig oft kombiniert werden. Der Basisdruck des *Integrierten Systems* liegt bei  $p \approx 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ .

Die Photoelektronenspektroskopie sowie die Beugung niederenergetischer Elektronen stellen die beiden wesentlichen Analysemethoden dieser Arbeit dar. Die theoretischen Grundlagen beider Methoden wurden in Kapitel 3 beziehungsweise Abschnitt 4.4 beschrieben. Im Folgenden sollen die apparativen Besonderheiten und charakteristischen Parameter der verwendeten Anlagen kurz vorgestellt werden.

### PES Spektrometer

Von den zwei Photoelektronenspektrometern des *Integrierten Systems* wurde in dieser Arbeit ausschließlich dasjenige mit monochromatisierter Anregung verwendet. Abbildung 5.2 zeigt schematisch die Messanordnung dieses Systems. Als Photonenquelle dient eine XR50M-Röntgenröhre der Firma Specs. Die Röntgenröhre befindet sich auf einen 3-Wege-Manipulator und ist über einen CF63-Flansch mit dem Monochromatorgehäuse verbunden.

Der Monochromator besteht im Wesentlichen aus einer präzisen Anordnung von mehreren Quarz(10 $\bar{1}$ 0)-Einkristallen, welche durch Ansprengen an eine massive Quarz-Halterung gebunden sind [144]. Um die Röntgenstrahlung optimal auf die Probe fokussieren zu können befindet sich der gesamte Quarzspiegel auf einem Manipulator, der sich innerhalb dreier Freiheitsgrade bewegen lässt. Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Probe beträgt 54°44' und entspricht damit dem sogenannten magischen Winkel<sup>26</sup>. Die Vorteile der Verwendung von fokussierter, monochromatisierter gegenüber nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- verbesserte Auflösung,
- geringerer Sekundärelektronenuntergrund,
- Eliminierung von Satelliten und anderen sekundären Strukturen sowie
- erhöhte Intensität.

Als Photoelektronenanalysator diente ein PHOIBOS-150-Analysator der Firma Specs. Dabei handelt es sich um einen konzentrischen, hemisphärischen 180° Analysator (CHA)<sup>27</sup> mit einem nominellen Radius von 150mm.

<sup>26</sup>Der magische Winkel ergibt sich aus einer Betrachtung der winkelabhängigen Verteilung von Photoelektronen. Für den Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{n,l}$  der Photoionisation eines  $n, l$ -Niveaus durch unpolarisiertes Licht gilt [145, 146]:  $\frac{d\sigma_{n,l}(E)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{n,l}(E)}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta_{n,l}}{2} P_2(\cos \Theta) \right]$ . Dabei ist  $\Theta$  der Winkel zwischen Photon und Photoelektron und  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ . Wählt man  $\Theta$  mit 54°44' so, dass  $P_2(\cos \theta) = 0$ , dann entfallen die Asymmetrieparameter  $\beta$ .

<sup>27</sup>Englisch:CHA *Concentric Hemispherical Analyser*

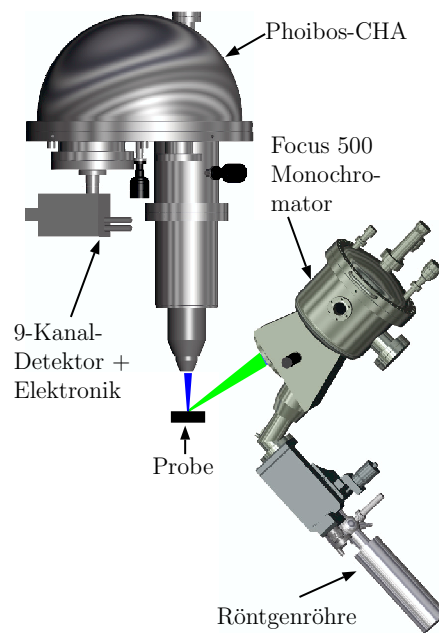


Abbildung 5.2: *Schematische Darstellung der Messanordnung der MXPS-Anlage am Integrierten System.*

Für die in dieser Arbeit diskutierten Experimente wurden die Photoelektronen grundsätzlich in Normalemission gemessen. Bevor die Elektronen jedoch in den Analysator eintreten, passieren sie ein System aus mehreren Elektronenlinsen und dem Eintrittsspalt. Die Elektronenlinsen ermöglichen es, die Elektronen unterschiedlich auf den Eintrittsspalt abzubilden. Auf diese Weise kann sowohl der Akzeptanzwinkel des Spektrometers als auch die untersuchte Fläche auf der Probe elektronisch ausgewählt werden [147]. Elektronen, die den Eintrittsspalt passieren, werden innerhalb des Analysators auf den Austrittsspalt fokussiert. Die radiale Position dieser Elektronen in der Ebene des Austrittsspalt hängt von ihrer kinetischen Energie ab. Elektronen auf einer zentralen Flugbahn besitzen die nominell vorgegebene Passenergie. Solche mit höherer kinetischer Energie werden weiter nach außen und solche mit niedrigerer kinetischer Energie weiter nach innen fokussiert. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Mehrkanaldetektion, wobei gleichzeitig Elektronen in einem Energiebereich um die nominelle Passenergie gemessen werden. Zu diesem Zweck besitzt das Spektrometer einen 9-Kanal-Detektor. Elektronen, die den Austrittsspalt passieren, werden auf den Detektor beschleunigt und dort vervielfacht. Jeder der neun Kanäle ist mit einem eigenen Vorverstärker außerhalb des Vakuums verbunden und wird durch die SpecsLab-Messsoftware [148] ausgelesen.

Die maximal erreichbare energetische Auflösung dieser Photoemissions-Anlage beträgt, gemessen an der Halbwertsbreite des  $Ag3d_{5/2}$ -Niveaus,  $\Delta E = 0.44eV$ . Für die in dieser Arbeit gewählten Messparameter<sup>28</sup> betrug die Auflösung  $\Delta E = 0.55eV$ .

### LEED-Apparatur

In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle LEED-Apparatur der Firma OMICRON mit einer 3-Gitter-Optik verwendet. Abbildung 5.3 zeigt schematisch den Aufbau und die wichtigsten Elemente dieses Systems. Als Elektronenquelle diente eine Lanthanhexaborid-Kristallelektrode. Die Beschleunigungsspannung zwischen der letzten Gitterelektrode und dem Leuchtschirm betrug  $7keV$ . Zur Aufnahme der Beugungsmuster wurde eine CCD-Kamera eingesetzt, deren Signal über eine *Frame-Grabber*-Karte in die entsprechende Bildbearbeitungssoftware am Computer eingelesen werden konnte.

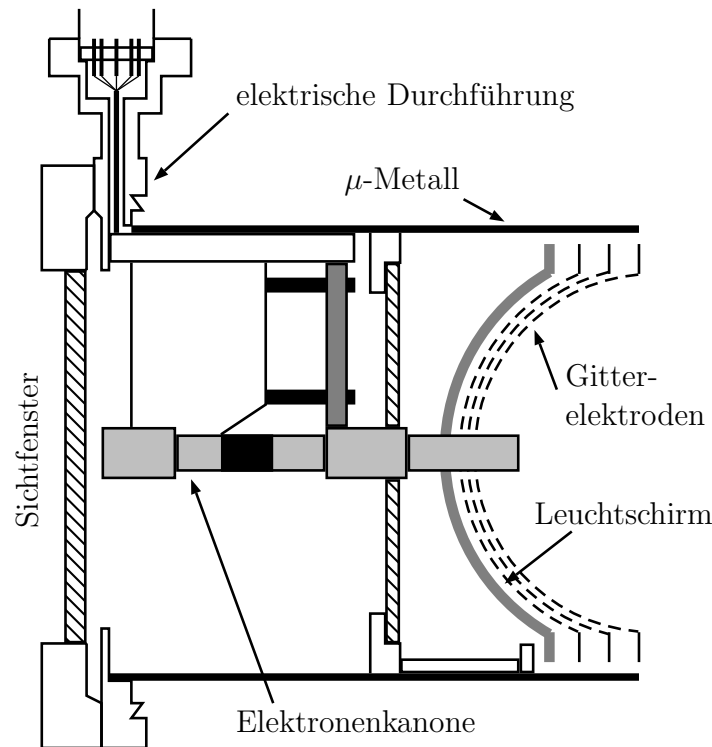


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der LEED-Apparatur

<sup>28</sup>Gewählte Parameter:  $h\nu = 1486.61eV$ ,  $E_{pass} = 10eV$ , Iris:  $45mm$ , Eintrittsspalt:  $7 \times 20mm$ .

## 5.2 DAS MOMBE SYSTEM

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eigens eine UHV-Präparationskammer zur MOMBE-Abscheidung von Zinkoxid aufgebaut. Diese Kammer ist Bestandteil des im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen *Integrierten Systems*. Abbildung 5.4 zeigt schematisch den Aufbau der MOMBE-Kammer, deren wesentliche Komponenten im Folgenden genauer beschrieben werden.

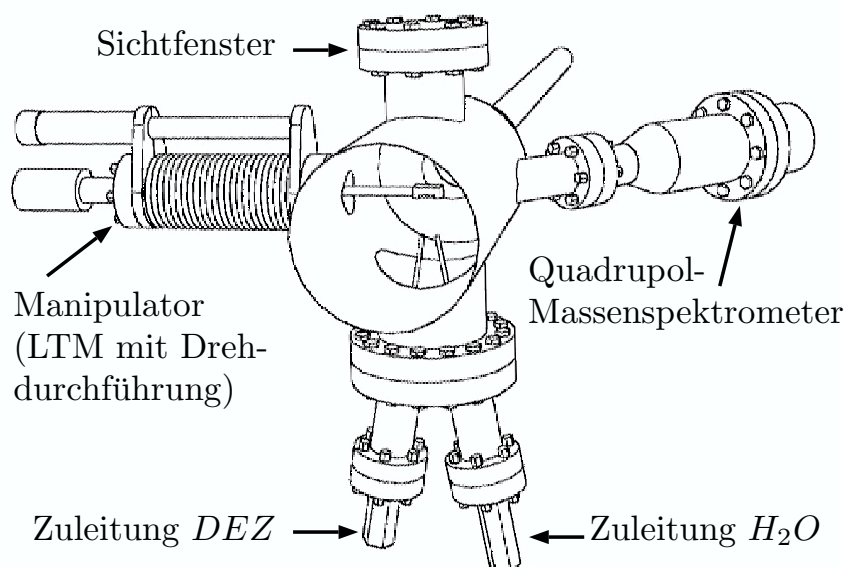


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der MOMBE-Anlage.

### Manipulator und Probenaufnahme

Die Probenaufnahme befindet sich auf einem Linearmanipulator (LTM) und ist um dessen Längsachse drehbar. Das Heizen der Probe erfolgt indirekt mittels einer Widerstandheizung. Dazu wurde ein mehrfach gewickelter Molybdändraht in die Probenaufnahme eingearbeitet. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines K-Typ-Thermoelements. Während des gesamten Experiments wird die Substrattemperatur aktiv über einen PID-Regler der Firma Eurotherm gesteuert. Die maximale Abweichung von der Solltemperatur beträgt somit  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

### Precursor-Quellen

Die Zuleitung der Precursoren Diethylzink und Wasser ist in Abbildung 5.4 nur schematisch dargestellt. Abbildung 5.5a zeigt daher ein Prozessdiagramm, das den exakten Precursorfluß widerspiegelt. Die Precursoren befinden sich in gläsernen

Zweischenkelgefäßen unterhalb der UHV-Kammer und sind jeweils über ein separat pumpbares Zwischenvolumen mit der UHV-Kammer verbunden. Auf diese Weise lassen sich unerwünschte Restgase nach längerem Stillstand der Anlage oder Neubefüllung der Quellen leicht entfernen.

Während der  $ZnO$ -Abscheidung wird der Precursordruck über Feindosierventile eingestellt. Da die Leckrate dabei abhängig vom Druck auf der Vorderseite des Ventils ist, werden die Zweischenkelgefäße für die Dauer der Abscheidung in einem Wasserbad temperiert. Ein konstanter Dampfdruck der Precursoren ist somit sichergestellt. Darüber hinaus sind die Zweischenkelgefäße mit einer Lage aus Aluminiumfolie umwickelt um photoinduzierte Effekte, wie zum Beispiel die Spaltung der Ethyl-Zink-Bindung, zu vermeiden. Eine bessere Fokussierung der Precursoren auf die Substratoberfläche ist gewährleistet, indem diese innerhalb der UHV-Kammer durch Edelstahlrohre geleitet werden. Die Rohre haben einen Durchmesser von 4mm und enden circa 3cm unterhalb der Substratoberfläche.

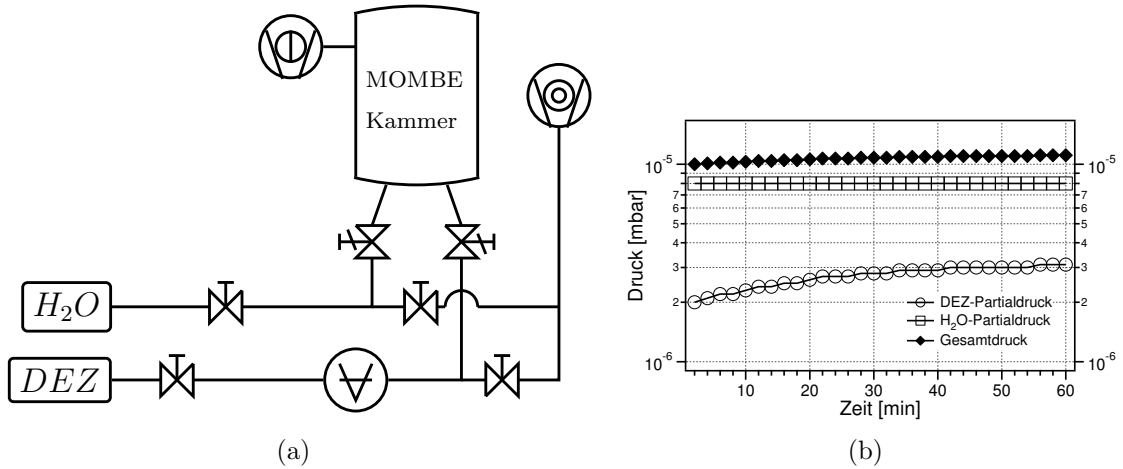


Abbildung 5.5: Precursor-Quellen: a) Prozessdiagramm des Precursorflusses, b) Entwicklung des Precursordrucks über eine Dauer von 60min.

Um sicherzustellen, dass während eines Wachstumsexperimentes keine Schwankungen im Precursordruck auftreten, wurden die Partialdrücke von Diethylzink ( $p_{DEZ}$ ) und Wasser ( $p_{H_2O}$ ) separat über einen Zeitraum von jeweils 60min beobachtet. Abbildung 5.5b zeigt das Ergebnis dieser Messung für die in dieser Arbeit typischerweise verwendeten Partialdrücke  $p_{DEZ} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  und  $p_{H_2O} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Während der Partialdruck des Wassers konstant bleibt, steigt der Druck des Diethylzink im betrachteten Zeitraum um circa 50%. Der stärkste Anstieg vollzieht sich dabei innerhalb der ersten 20min, schwächt sich jedoch danach ab, um nach circa 60min in eine Sättigung zu laufen.



Die MOMBE-Kammer ist sowohl mit einem Ionisationsvakuummeter als auch mit einer Kaltkathode zur Druckmessung ausgestattet. Beide Systeme zeigen das oben beschriebene Verhalten des Diethylzink-Partialdrucks, so dass ein Fehler in der Druckmessung als Erklärung unwahrscheinlich ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die zeitliche Änderung im Verhältnis der beiden Precursoren für die in dieser Arbeit getroffenen Aussagen keinen Einfluss hat. So kann gerade für das Studium des initiellen *ZnO*-Wachstums, bei dem nur wenige Sekunden abgeschieden wird, das Druckverhältnis als konstant angesehen werden. Darüber hinaus steht Wasser auch nach 60min noch in einem mehrfachen Überschuss zur Verfügung, so dass eher von einer graduellen Erhöhung der Wachstumsrate auszugehen ist.

### Bestimmung der Wachstumsrate

Da das MOMBE-Wachstum prinzipiell mit einer chemischen Reaktion an der Substratoberfläche verbunden ist, stellt die in-situ Bestimmung der Wachstumsrate eine große Herausforderung dar. Die in Abbildung 5.4 gezeigte Kammergeometrie verbietet die Anwendung optischer Methoden. Die Entwicklung einer Hochtemperatur-Mikrowaage, auf Basis von Galliumphosphat ( $GaPO_4$ ) als Piezosensor, wurde als Kooperation mit der Firma Piezocryst [149] im Rahmen dieser Arbeit gestartet. Der hohe technische und zeitliche Aufwand verhinderte jedoch eine Fertigstellung der Methode zum Zeitpunkt der Niederschrift.

Die Bestimmung der jeweiligen Wachstumsraten erfolgte daher indirekt mittels ex-situ Messung der Schichtdicke durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie durch die Auswertung der Linienintensität von XPS-Messungen.

### Massenspektrometer

Das in Abbildung 5.4 gezeigte Massenspektrometer stammt von der Firma Balzers. Es besitzt eine *cross-beam*-Ionenquelle und einen Quadrupol-Analysator. Als Detektor dient ein Sekundärelektronenvervielfacher. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, wurde mithilfe des Massenspektrometers die Reinheit der Precursoren bestimmt. Darüber hinaus dient es zur Analyse der Zusammensetzung des Restgases in der Kammer sowie zum Lecktest nach größeren Umbauten.

### 5.3 ARUPS AM SYNCHROTRON

Für die Messung der elektronischen Bandstruktur mittels winkelaufgelöster Photoemission benötigt man eine Photonenquelle mit frei wählbarer Anregungsenergie und kleinem Anregungsbereich auf der Probe. Synchrotronlicht erfüllt diese Bedingungen und liefert darüber hinaus eine sehr hohe Lichtintensität [76]. Die in Abschnitt 7.2 diskutierten winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen wurden am TGM7-Strahlrohr des Berliner Synchrotrons BESSY-II durchgeführt. Ausgewählte Proben konnten mithilfe einer Transportkammer in-situ vom *Integrierten System* zur ARUPS-Anlage transferiert werden. Eine batteriebetriebene Ionengetterpumpe sicherte das Ultrahochvakuum während des Transports.

#### TGM7-Strahlrohr

Das in Abbildung 5.6 schematisch dargestellte TGM7-Strahlrohr ist ein Dipolstrahlrohr mit einem Toroidgittermonochromator. Der Monochromator verfügt über zwei austauschbare Gitter, die mit (A)  $250\text{L/mm}$  für  $10\text{--}30\text{eV}$  und mit (B)  $950\text{L/mm}$  für  $20\text{--}120\text{eV}$  ausgelegt sind.

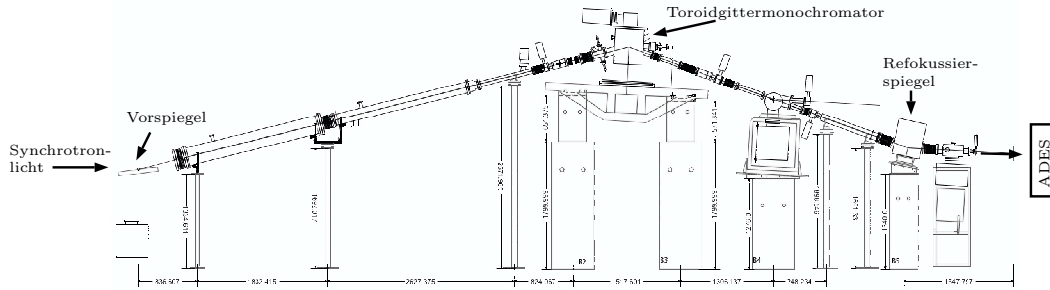


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des TGM7 Strahlrohrs bei BESSY-II.

Als Spektrometer diente eine VG-ADES-500 mit einem Akzeptanzwinkel von  $1^\circ$  und einer Energieauflösung von  $\Delta E/E = 1/100$ . Bei einer typischen Passenergie von  $15\text{eV}$  und Monochromatorspaltweiten von circa  $210\mu\text{m}$  ergibt sich die Gesamtauflösung zu  $\Delta E \approx 300\text{meV}$ . Das Spektrometer ist auf einem Goniometer montiert und ermöglicht somit die winkelabhängige Messung der Photoelektronenintensität. Abbildung 5.7 zeigt die entsprechenden geometrischen Verhältnisse zwischen Synchrotronstrahl, Probe und Detektor. Die Polarisationsrichtung des Lichtes am TGM7-Strahlrohr ist fest vorgegeben und liegt in der horizontalen Ebene, also parallel zum Boden. Eine Änderung der Polarisationsrichtung bezüglich der Probenorientierung kann demnach nur durch ein Drehen der Probe erreicht werden.

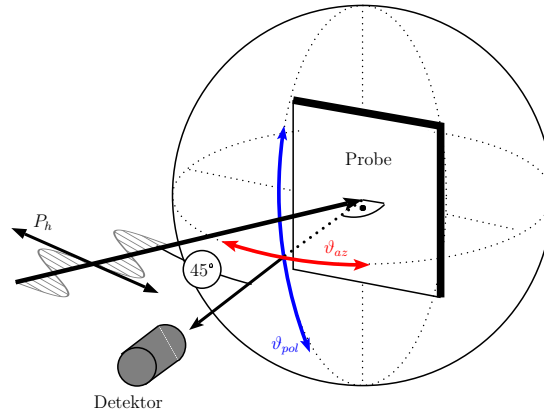


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse der ARUPS-Anlage mit Polarisationsrichtung  $P_h$  sowie Detektorfreiheitsgraden in azimuthaler ( $\vartheta_{az}$ ) und polarer ( $\vartheta_{pol}$ ) Richtung.

### Auswahl des Anregungsbereiches

Erste Messungen mit Synchrotronlicht und dem ADES-Spektrometer an Zinkoxid ergaben für Anregungsenergien unterhalb von  $25\text{eV}$  keine befriedigenden Ergebnisse. Da die in dieser Arbeit untersuchten  $\text{ZnO}$ -Schichten stark n-dotiert sind, liefern die Spektren im Bindungsenergiebereich von  $0\text{eV}$  bis  $3\text{eV}$  keine Informationen. Darüber hinaus verringert die Austrittsarbeit von  $\Phi \approx 4.3\text{eV}$  das informative Bindungsenergiefenster im Spektrum und der hohe Sekundärelektronenuntergrund erschwert die

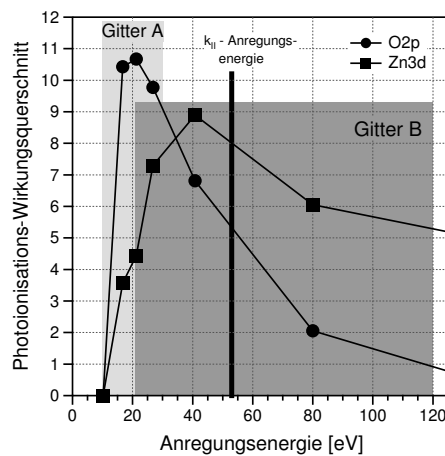


Abbildung 5.8: Wirkungsquerschnitte der im Valenzband von  $\text{ZnO}$  vorkommenden Zustände von Zink und Sauerstoff nach [150]. Die grauen Bereiche kennzeichnen das Spektrum der jeweiligen Monochromatorgitter A-(250L) und B-(950L).

Interpretation des Photoelektronensignals im übrigen Spektralbereich. Daher wurden die in dieser Arbeit gezeigten winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen ausschließlich mit dem hochenergetischen Monochromatorgitter (B) durchgeführt. Ein Blick auf das reziproke Gitter und die Lage der Brillouin-Zonen in Abbildung 7.3 auf Seite 135 verdeutlicht zudem die Notwendigkeit hoher Anregungsenergien in der  $\mathbf{k}_\perp$ -Messung. Abbildung 5.8 zeigt die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation der in Zinkoxid vorkommenden Valenzbandzustände nach Yeh und Lindau [150]. Es ist zu erkennen, dass auch für Photonenenergien zwischen 25eV und 80eV eine akzeptable Anregungswahrscheinlichkeit gegeben ist.

### Kalibrierung der Energieskala

Die Kalibrierung der Energieskala des ADES-Spektrometers bezüglich ihrer Null-Position und Linearität erfolgte über die Messung der Fermikante beziehungsweise des  $Au4f$ -Niveaus einer polykristallinen Goldprobe bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Wie in Abbildung 5.9a gezeigt wird, lässt sich aus der Abweichung der gemessenen zur erwarteten Position der Fermikante durch lineare Anpassung, ein anregungsenergieabhängiger Korrekturfaktor bestimmen. Abbildung 5.9b verdeutlicht den Einfluss dieser Methode auf die Umwandlung der Spektren von einer kinetischen Energieskala in Bindungsenergie.

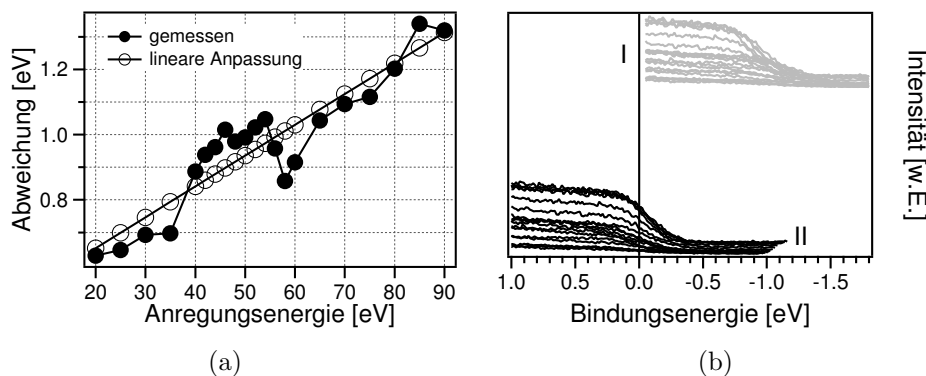


Abbildung 5.9: Kalibrierung der Energieskala des ARUPS-Spektrometers: a) Abweichung der gemessenen Fermikante (●) vom Sollwert und lineare Anpassung (○), b) Vergleich der gemessenen Fermikanten vor (I) und nach der Korrektur (II).

### Aufbereitung der Spektren

Die prinzipielle Umrechnung eines bei einer bestimmten Energie und bekannter Detektorgeometrie aufgenommenen Zustandes erfolgt nach den Gleichungen (3.32) und (3.34) aus Abschnitt 3.4. Dazu wird gewöhnlich der Zustand als lokales Maximum im Spektrum bestimmt und als singulärer Punkt in den  $\mathbf{k}$ -Raum abgebildet. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz gewählt, indem die Gesamtheit der Rohdaten in den  $\mathbf{k}$ -Raum umgerechnet wird. So werden selbst schwach ausgeprägte Zustände erkennbar und ein vollständiger Vergleich von Rechnung und Messung wird möglich.

Die Aufbereitung der ARUPS-Messungen von den Rohdaten bis zur Bandstruktur wird im Folgenden exemplarisch am Beispiel einer  $\mathbf{k}_{\parallel}$ -Messung erläutert. Die Methode lässt sich jedoch gleichermaßen auf  $\mathbf{k}_{\perp}$ - wie  $\mathbf{k}_{\parallel}$ -Messungen anwenden und wurde weitgehend durch eine Makro-Programmierung in der Software *IGOR Pro 5.0.1* automatisiert.

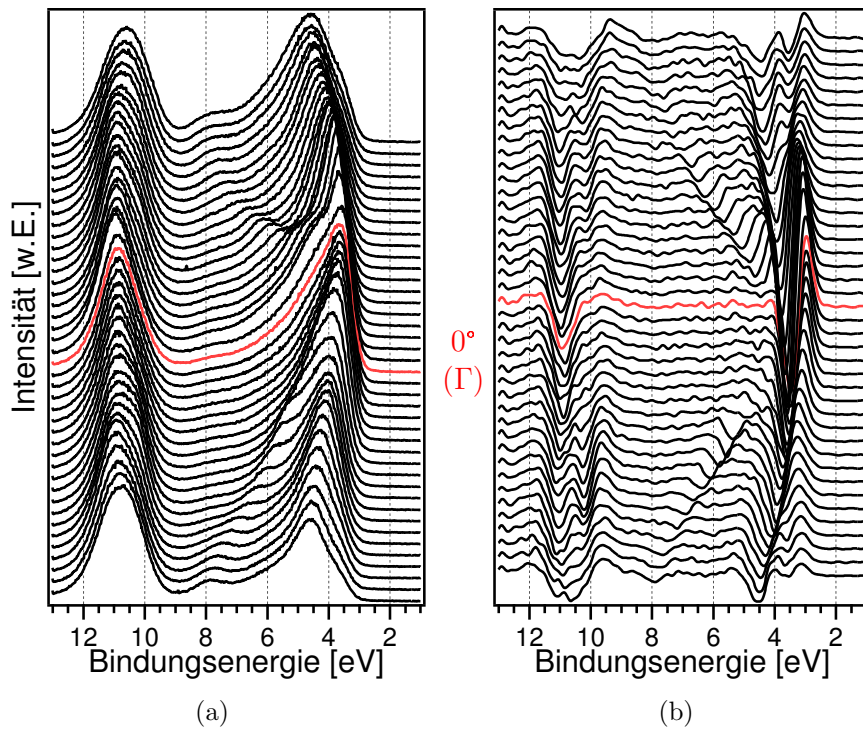


Abbildung 5.10: Spektrensatz (a) und dessen zweite Ableitung (b) einer  $\mathbf{k}_{\parallel}$ -Messung über dem  $\Gamma$ -Punkt der  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ -Probe.

Um die Identifikation der Zustände im Valenzbandspektrum unabhängig vom Sekundärelektronenuntergrund zu ermöglichen, wurde zunächst die zweite Ableitung der einzelnen Spektren bestimmt. Dieses Verfahren wird in Abbildung 5.10

dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 5.10a eine exemplarische Auswahl von Rohdaten, die bereits durch die im vorangegangenen Abschnitt erläuterte Kalibrierung in Bindungsenergie umgerechnet wurden. Abbildung 5.10b zeigt den entsprechenden Spektrensatz nach Bildung der zweiten Ableitung. In beiden Datensätzen ist das Spektrum in Normalemission, also die Position über dem  $\Gamma$ -Punkt, markiert.

Im nächsten Schritt werden die zweiten Ableitungen der Spektren in eine zweidimensionale Matrix nach Winkel und Bindungsenergie eingetragen. Abbildung 5.11a zeigt diese sogenannte Winkel-Matrix als zweidimensionalen Graphen. Dabei sind die Intensitätswerte der zweiten Ableitung von rot über weiss nach blau farbkodiert dargestellt. Die Maxima der zweiten Ableitung sind rot, die Minima blau markiert.

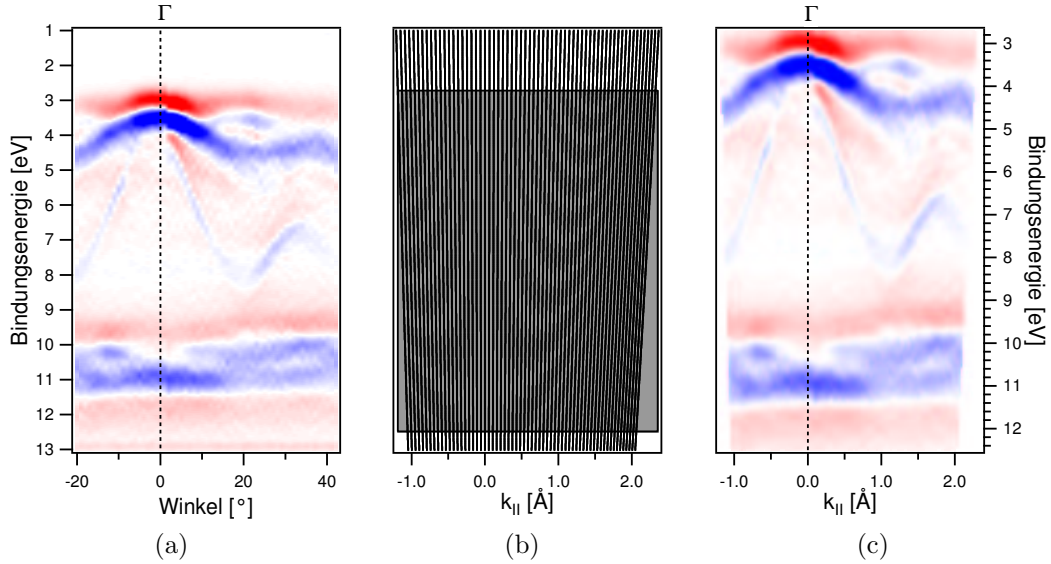


Abbildung 5.11: *Illustration der Abbildungsvorschrift  $E(^{\circ}) \Rightarrow E(k)$  am Beispiel einer  $\mathbf{k}_{||}$ -Messung an  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ : a) Winkel-Matrix, b) Abbildungsvorschrift wobei der individuell einzustellende Abtastbereich grau unterlegt ist, c) k-Matrix.*

In einem letzten Schritt wird eine Matrix erzeugt, deren Inhalt die in den  $\mathbf{k}$ -Raum umgerechneten Daten sein werden. Diese sogenannte k-Matrix wird in Abbildung 5.11b durch den grau unterlegten Bereich dargestellt. Diese k-Matrix wird dann von einem Makro elementweise ausgefüllt. Im Fall einer  $\mathbf{k}_{||}$ -Messung ergeben sich die Werte bei bekannter Anregungsenergie und Austrittsarbeit aus Gleichung (3.32). Im Fall einer  $\mathbf{k}_{\perp}$ -Messung erfolgt die mathematische Abbildung über Gleichung (3.34) und erfordert die Kenntnis der Austrittsarbeit und des chemischen Potentials.

Die Auswirkung der Abbildungsvorschrift auf die Befüllung der  $k$ -Matrix wird in Abbildung 5.11b durch die durchgezogenen Linien verdeutlicht, die die Lage der Einzelspektren im  $\mathbf{k}$ -Raum darstellen. Der Intensitätswert eines so bestimmten Winkel-Matrixelementes wird in das entsprechende  $k$ -Matrix eingetragen. Dabei wird über die Intensitäten der angrenzenden Winkel-Matrixelemente gemittelt, wenn die bestimmten Winkel- und Bindungsenergie-Koordinaten zu keinem vorhandenen  $k$ -Matrixelement führt.

Abbildung 5.11c zeigt eine auf diese Weise ausgefüllte  $k$ -Matrix. Für den Fall, dass Elemente abgefragt wurden, die außerhalb der ursprünglichen Winkel-Matrix lagen, wurde der Wert Null eingetragen. Durch eine Variation des Kontrastes der Farbkodierung lassen sich die Intensitätsverläufe in den zweidimensionalen Graphen optimal herausarbeiten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Intensitätswerte der  $k$ -Matrix kein Maß für den tatsächlichen Wirkungsquerschnitt des jeweiligen Zustandes sind. Diese Art der Darstellung erlaubt jedoch eine direkte Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Bandstrukturen, indem diese einfach in demselben Graphen dargestellt werden. Darüber hinaus wird durch die Umrechnung des gesamten Datensatzes verhindert, dass intensitätsschwache Zustände bei einer subjektiven Auswahl “von Hand” verloren gehen.





## 6 HETEROEPITAXIE VON $ZnO$

In diesem Kapitel werden das heteroepitaktische Wachstum und die elektronischen Eigenschaften von Zinkoxid auf verschiedenen Substratmaterialien untersucht. Abschnitt 6.1 beschreibt dabei das System  $ZnO/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Die hier diskutierten  $ZnO$ -Schichten wurden außerdem mit winkelaufgelöster Photoemission hinsichtlich ihrer Bandstruktur vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abschnitt 7.2 des folgenden Kapitels detailliert dargelegt. In den Abschnitten 6.2 und 6.3 werden die technologisch interessanten Heterosysteme  $ZnO/SiC$  und  $ZnO/CuInS_2$  untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf das initiale Wachstum von Zinkoxid sowie die Bandanpassung an der Grenzfläche gelegt.

### 6.1 $ZnO$ AUF $Al_2O_3(1\bar{1}02)$

Die Verwendung von Saphir, einkristallines Aluminiumoxid, als Substratmaterial zur Abscheidung von Zinkoxid wird durch verschiedene Gegebenheiten motiviert. So ist Saphir in hoher kristalliner Qualität und relativ preiswert verfügbar. Aufgrund der in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen physikalischen Eigenschaften lässt sich Saphir sehr unkompliziert handhaben und stellt daher ein gutes Substrat zum Testen des epitaktischen MOMBE-Wachstums von  $ZnO$  dar.

Wie sich in Abschnitt 6.1.2 zeigen wird, stellt das Wachstum von  $ZnO$  auf der r-Fläche von Saphir eine Besonderheit dar. Im Gegensatz zu anderen Substraten wächst das Zinkoxid auf dieser Fläche so auf, dass die c-Achse parallel zur Oberfläche orientiert ist. Dies ist technologisch von großem Interesse, da es die Entwicklung von SAW-Bauelementen<sup>29</sup> erlaubt [20, 151–153].

Darüber hinaus ist das heteroepitaktische Wachstum von  $(11\bar{2}0)$ -orientiertem Zinkoxid auf der r-Fläche von Saphir für diese Arbeit von besonderem Interesse. In Kapitel 7.2 werden erstmals winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an dieser Orientierung vorgestellt. Die Messungen an den heteroepitaktisch gewachsenen Schichten werden dabei direkt mit denen an  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Einkristallen verglichen.

---

<sup>29</sup>SAW: Surface Acoustic Wave, dt. Oberflächenwelle/Schallwelle; Als Bauelemente auf SAW-Basis sind unter anderem Bandpass- bzw. Zwischenfrequenzfilter bekannt. Diese finden Einsatz als frequenzbestimmendes Bauteil in Empfängern und Sendern in der Funkdatenübertragung (WLAN, Mobilfunk, Fernbedienungen). Die piezoelektrischen Eigenschaften lassen sich aber auch zur Entwicklung spezieller Sensoren einsetzen.

### 6.1.1 Substrat - Eigenschaften und Präparation

Ein Blick in die Fachliteratur zeigt, dass für das heteroepitaktische Wachstum von Zinkoxid Saphir als Substratmaterial dominiert [23, 110–112, 117, 154–162]. Die Gründe hierfür liegen hauptsächlich in der thermischen und chemischen Stabilität bei hohen Temperaturen sowie der hohen Verfügbarkeit bei exzellenter kristalliner Qualität und Oberflächenbeschaffenheit. Trotz der überaus schlechten Gitterfehl-anpassung von  $f \approx 46.6\%$  untersucht der überwiegende Teil der bisher veröffentlichten Studien das  $ZnO$ -Wachstum auf der c-Fläche, also (0001)-orientiertem Saphir [23, 110–112, 117, 154, 155, 157, 160, 161].

In dieser Arbeit wurde die r-Fläche von Saphir, also  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ , als Substrat verwendet. Im Folgenden werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften sowie die Präparation dieses Substrates kurz vorgestellt.

### Kristallstruktur

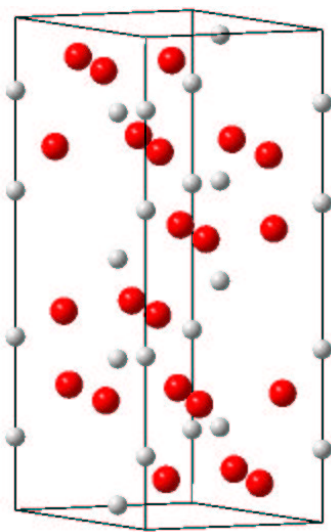


Abbildung 6.1: Hexagonale Einheitszelle des Saphirs. Die grauen und roten Kugeln symbolisieren  $Al^{3+}$ - bzw.  $O^{2-}$ -Ionen.

Aluminiumoxid kann in verschiedenen kristallinen Modifikationen existieren. Jedoch gehen alle Modifikationen des  $Al_2O_3$  beim Erhitzen teils über Zwischenstufen bei  $1200^\circ\text{C}$  in  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  über [126].  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  ist im System Al-O die einzige, bei allen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase. Das als Mineral natürlich vorkommende  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  ist im allgemeinen Sprachgebrauch als Korund bekannt. Natürliche und synthetisch hergestellte Einkristalle werden auch als Saphir beziehungsweise Rubin<sup>30</sup> bezeichnet. Der Saphirvolumenkristall kann sowohl durch eine rhomboedrische Einheitszelle mit einem Volumen von  $84.929\text{\AA}^3$  als auch durch eine hexagonale Einheitszelle mit einem Volumen von  $254.792\text{\AA}^3$  beschrieben werden. Dabei besitzt Saphir die Raum-

gruppe  $R\bar{3}c$  und zeigt im Wesentlichen einen ionischen Bindungscharakter. Die in Abbildung 6.1 gezeigte hexagonale Einheitszelle enthält 12  $Al^{3+}$  Ionen und 18  $O^{2-}$

<sup>30</sup>Gut ausgebildete und durch Spuren anderer Oxide gefärbte  $Al_2O_3$ -Kristalle sind als Edelsteine geschätzt. So findet man, je nach Farbe der Kristalle, folgende Bezeichnungen: Rubin (rot), Saphir (blau, durchsichtig), orientalischer Smaragd (grün), orientalischer Amethyst (violett), orientalischer Topas (gelb) [126].

Tabelle 6.4: *Volumeneigenschaften von Saphir nach [163].*

Eigenschaft	Wert	
Bandlücke [eV]	$8.1 \dots 8.6$	
spez. Widerstand [ $\Omega cm$ ]	$10^{11}$	
Gitterkonstante [nm]	$a = 0.4765, c = 1.2982$	@20°C
Schmelzpunkt [°C]	2030	
Dichte [ $gcm^{-3}$ ]	3.98	@20°C
thermischer Ausdehnungskoeffizient [ $K^{-1}$ ]	$9.03 \times 10^{-6} \parallel c\text{-Achse}$ $5.0 \times 10^{-6} \perp c\text{-Achse}$	$20 \dots 1000 \text{ °C}$
Änderung der Gitterkonstante	$a/a_0 = 0.83$ $c/c_0 = 0.892$	$293 \dots 1300 K$
thermische Leitfähigkeit [ $Wcm^{-1}K^{-1}$ ]	0.24	@298K
Wärmekapazität [ $J/mol^{-1}K^{-1}$ ]	77.9	298K

Ionen. Dabei bilden die Sauerstoffionen sechs dicht gepackte (0001) Ebenen zwischen denen sich zwölf Ebenen mit Aluminiumionen befinden, die wiederum zwei Drittel der durch die Sauerstoffionen gebildeten Oktaederplätze besetzen. Tabelle 6.4 fasst die wichtigsten physikalischen Volumeneigenschaften von Saphir zusammen.

Die Orientierungen der wichtigsten Facettenflächen von Saphir sind in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Eine Gegenüberstellung der Gitterfehlanpassung von verschiedenen Saphir- und Zinkoxidoberflächen gibt Tabelle 6.5. Hieraus wird ersichtlich, dass die Fehlanpassung für die r-Fläche von Saphir besonders in [0001]-Richtung des Zinkoxids sehr gering ist. Dies macht die r-Fläche des Saphirs, also die  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ -Fläche, zu einem interessanten Substrat für das heteroepitaktische *ZnO*-Wachstum.

Abbildung 6.3 zeigt die Struktur der  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ -Oberfläche. Guo et al. [165] haben gezeigt, dass die sauerstoffterminierte Fläche die energetisch günstigste Form aller denkbaren  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ -Terminierungen darstellt. Charakteristisch für diese Fläche ist die zick-zack-förmige Anordnung der Sauerstoffionen. Diese bilden eine rechteckige Oberflächenmasche mit den Maßen  $5.11\text{Å}$  und  $4.76\text{Å}$ . Die zick-zack-Anordnung führt in Bezug auf das Sauerstoffgitter zur Ausbildung einer Gleitspiegelebene entlang der  $[\bar{1}101]$ -Richtung.

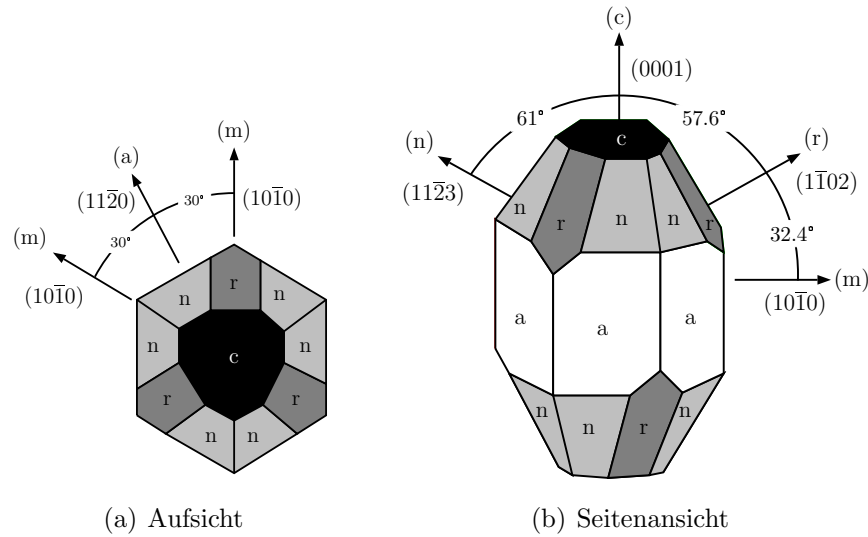


Abbildung 6.2: Häufig auftretende Facettenflächen von Saphir nach [164]. Die Buchstaben bezeichnen die Orientierung der Facette bzw. die kristallographische Achse.

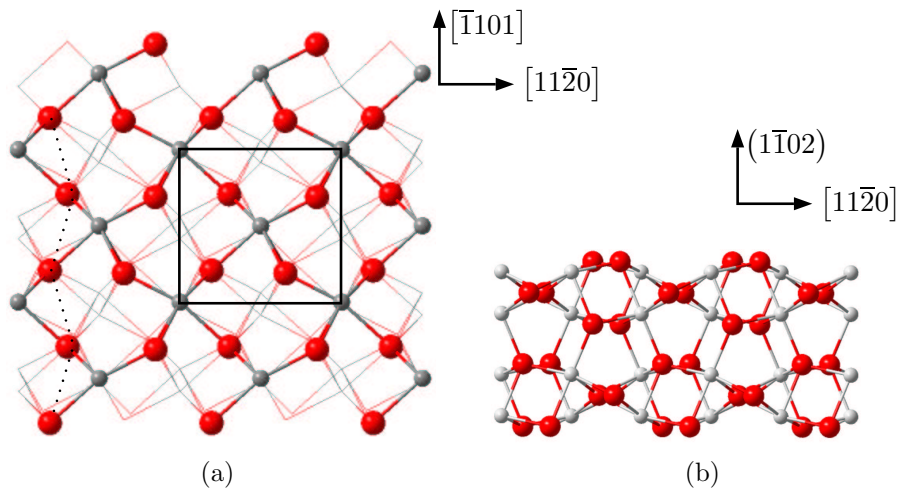


Abbildung 6.3: Saphir  $(1\bar{1}02)$  Oberfläche: (a) Aufsicht mit Oberflächeneinheitsmasche, die gepunktete Linie verdeutlicht die Zick-Zack-Anordnung der obersten Sauerstoffatome. (b) Seitenansicht entlang der  $[\bar{1}101]$  Richtung. Die grauen und roten Kugeln symbolisieren Aluminium- und Sauerstoffionen.

Tabelle 6.5: Gitterfehlanpassung zwischen verschiedenen Saphir- und Zinkoxidoberflächen.

$Al_2O_3$ Facette	Grenzflächen $ZnO$   $Al_2O_3$	Richtungen $ZnO$   $Al_2O_3$	Gitter- fehlانpassung[%]	$\Delta$ thermische Ausdehnung[%]
c	(0001)   (0001)	$[10\bar{1}0]$    $[10\bar{1}0]$	46.6	11.1
a	(0001)   $(11\bar{2}0)$	$[11\bar{2}0]$    $[0001]$	33.2	100.7
		$[44\bar{8}0]$    $[0003]$	-0.3	100.7
		$[\bar{1}100]$    $[\bar{1}100]$	-4.2	11.1
r	$(11\bar{2}0)$   $(1\bar{1}02)$	$[\bar{1}100]$    $[11\bar{2}0]$	-15.32	11.1
		$[0001]$    $[\bar{1}101]$	-1.8	172.7

## Elektronische Struktur

Mit einer Bandlücke von  $E_g = 8.1 - 8.6 eV$  und einem spezifischen Widerstand von  $\rho \geq 10^{11} \Omega cm$  ist Saphir bei Raumtemperatur ein Isolator. Dies führt bei Photoemissionsmessungen ohne Verwendung einer Ladungskompensation zu erheblichen Aufladungen der Probe und damit einhergehend zu Verschiebungen im Spektrum. Da das *Integrierte System* über keine Vorrichtung zur ladungskompensierten Photoemission verfügt, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die elektronische Charakterisierung des Saphirs verzichtet und die Charakterisierung der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht in den Vordergrund gestellt. Theoretische und experimentelle Arbeiten zur elektronischen Struktur von  $\alpha-Al_2O_3$  finden sich in der Fachliteratur [165–168].

## Präparation

Die in dieser Arbeit verwendeten r-Saphir-Substrate waren von Werk aus beidseitig poliert und wiesen eine Kantenlänge von  $2 \times 2 cm$  auf. Zur eigentlichen Präparation wurden Bruchstücke mit einer Kantenlänge von  $5 \times 5 mm$  verwendet. Diese wurden vor dem Einschleusen in das *Integrierte System* nach folgendem Verfahren nasschemisch gereinigt:

- 1.) 15 min Ultraschallbad in Aceton
- 2.) 10 min Ultraschallbad in Ethanol
- 3.) 10-20s spülen mit Reinstwasser
- 4.) mit reinem Stickstoff trockenblasen, auf den Probenträger montieren, unter Stickstoffatmosphäre zum IS bringen und ins UHV einschleusen.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist chemisch sehr stabil. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und Basen [126]. Thermodynamische Berechnung zur Oberflächenmorphologie von Marmier et al. [169] haben gezeigt, dass unter normalen Umgebungsbedingungen entweder die rein stöchiometrische oder eine voll hydroxylierte Oberfläche stabil ist. Nach der oben beschriebenen Präparationsvorschrift muss daher von einer hydroxylierten Oberfläche ausgegangen werden. Aus diesem Grund wurde das Substrat vor der  $ZnO$ -Abscheidung in-situ für 30min bei einer Temperatur von  $T_S = 800 - 900^\circ\text{C}$  geheizt. Dieses Verfahren entfernt die Hydroxylgruppen und führt zu einer Glättung der Oberfläche. So haben zum Beispiel Studien von Yoshimoto et al. [170] und Wölfig et al. [171] gezeigt, dass sich durch Heizen bei  $1000\text{-}1500^\circ\text{C}$  an Luft reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen mit großer Terrassenbreite herstellen lassen.

Wie in Abbildung 6.4a zu erkennen ist, zeigten AFM-Messungen eines  $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ -Substrates keine Terrassen oder sonstige Oberflächenstrukturen. Das Höhenprofil entlang der schwarz gekennzeichneten Linie in Abbildung 6.4a weist unregelmäßige, kleine Änderungen im Bereich von  $0.1\text{nm}$  auf. Dies deutet auf eine atomar glatte Oberfläche hin.

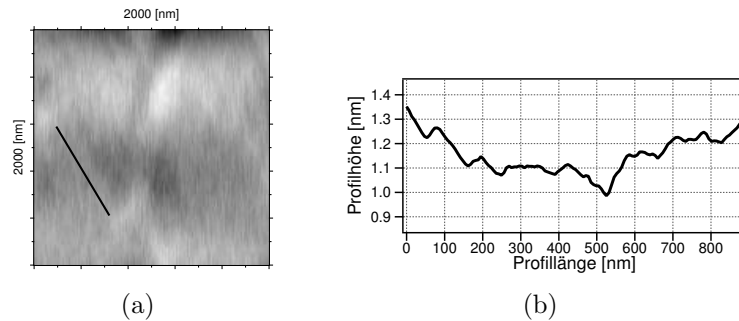


Abbildung 6.4: AFM-Messung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ -Substrates.

Auch die in Abbildung 6.5 gezeigten LEED-Bilder deuten auf eine wohlgeordnete, saubere Substratoberfläche hin. Neben der Schärfe der Reflexe und dem relativ schwachen Untergrund fällt besonders auf, dass einige Reflexe fehlen. Es wird beobachtet, dass entlang einer Reihe, welche durch den  $(0,0)$ -Reflex verläuft, jeder zweite Reflex fehlt. Dieses Phänomen ist bei allen Energien zu beobachten, tritt jedoch nur unter normalem Einfallswinkel auf. Nach van Hove [172] ist eine Gleitspiegelsymmetrie die einzig mögliche Ursache für diese Art der Reflexauslöschung. Können multiple Domänen ausgeschlossen werden, so steht der Verlauf der Reihe mit ausgelöschten Reflexen in direktem Zusammenhang mit der Orientierung der Gleitspiegelebene. Wie aus Abbildung 6.3 zu erkennen ist, weisen lediglich die

Sauerstoffatome eine Gleitspiegelsymmetrie an der Oberfläche auf. Diese verläuft entlang der  $[\bar{1}101]$ -Richtung. Das LEED-Bild erlaubt es auf diese Weise direkt die Orientierung des Substrates zu bestimmen.

Da die systematische Auslöschung der Reflexe entlang der  $[\bar{1}101]$ -Richtung das auffallendste Merkmal der LEED-Bilder ist, kann aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der LEED-Methode davon ausgegangen werden, dass eine sauerstoffterminierte Oberfläche vorliegt. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen zur Oberflächenterminierung der  $\alpha-Al_2O_3(1\bar{1}02)$ -Fläche [165].

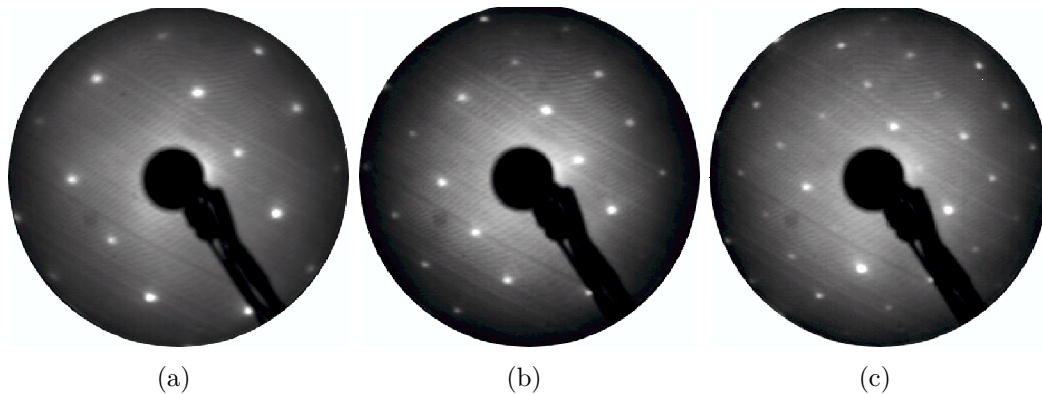


Abbildung 6.5: *LEED Messung an  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Die Probe wurde in-situ für 30min bei 800-900°C geheizt. a) 65.0eV, b) 96.0eV, c) 137.0eV*

### 6.1.2 Wachstum von *ZnO* auf $Al_2O_3$

Um für alle Proben möglichst vergleichbare Wachstumsbedingungen zu schaffen, wurde die Abscheidung von Zinkoxid stets nach dem gleichen Schema durchgeführt:

- 1.) Einschleusen des Substrates in die MOMBE-Kammer (siehe Abb. 5.1).
- 2.) 10min Aufwärmen des Substrates auf die erforderliche Depositionstemperatur.
- 3.) Einregeln des Diethylzinkdrucks auf  $p_{DEZ} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ .
- 4.) Einregeln des Wasserdrucks auf  $p_{H_2O} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ .
- 5.) Start der Abscheidung durch Rotation des Manipulators in die den Quellen zugewandte Richtung.
- 6.) Abscheidung für  $t_D = 60 \text{ min}$  bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 450^\circ \text{C}$ . Die Abscheidung wurde durch eine Rotation des Manipulators in die von den Quellen abgewandte Richtung beendet.

- 7.) Schließen der Quellen.
- 8.) Ausschleusen der Probe.

Aufgrund der bereits in Abschnitt 5.2 erwähnten Probleme bei der Bestimmung der Wachstumsraten konnten auch für das  $ZnO$ -Wachstum auf  $Al_2O_3$  nur indirekte Verfahren eingesetzt werden. Abbildung 6.6 zeigt eine AFM-Messung einer nachträglich eingeritzten  $ZnO$ -Schicht. Über ein Höhenprofil lässt sich die Schichtdicke zu  $d_{ZnO} = 100nm$  abschätzen. Bei einer Depositionszeit von 60min ergibt sich also eine  $ZnO$ -Wachstumsrate von  $R = 100nmh^{-1} = 0.28\text{\AA}s^{-1}$ . Dieser Wert gibt lediglich die Größenordnung des Wachstums an. Die Bestimmung der Wachstumsrate aus Schichtdickenmessungen mittels SEM ergaben Werte von  $R = 62nmh^{-1} = 0.17\text{\AA}s^{-1}$ . Da diese Messungen an vergleichbaren Proben vorgenommen wurden, ist davon auszugehen, dass die Wachstumsrate des MOMBE-Prozesses von  $ZnO$  auf Saphir um mindestens 60% schwanken kann.

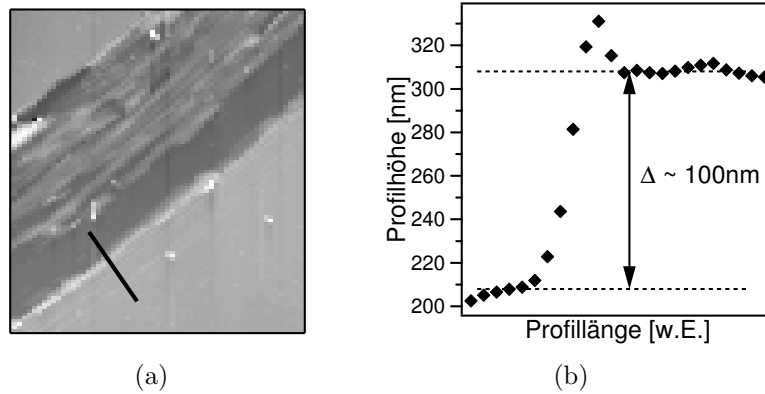


Abbildung 6.6: *AFM-Schichtdickenmessung einer  $ZnO$ -Schicht auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Die Dauer der Abscheidung betrug  $t_D = 60min$ . Die in Abbildung (a) gezeigte schwarze Linie kennzeichnet das Höhenprofil in Abbildung (b).*

Die Orientierung der auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  gewachsenen  $ZnO$ -Schichten lässt sich sehr gut durch LEED-Messungen überprüfen. Abbildung 6.7 zeigt vier LEED-Messungen, die bei gleicher Elektronenenergie an einem Saphirsubstrat (Abb.6.7a), an einer darauf gewachsenen  $ZnO$ -Schicht vor (Abb.6.7b) und nach dem Heizen auf  $600^\circ C$  (Abb.6.7c) sowie an einem  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Einkristall (Abb.6.7d) aufgenommen wurden. Es lassen sich aus diesen Messungen zwei wesentliche Schlüsse ziehen.

Vergleicht man zum einen die epitaktische Schicht mit dem  $(11\bar{2}0)$ -orientierten Einkristall, so kann man feststellen, dass beide Proben ein identisches LEED-Bild aufweisen. Dies zeigt, dass die auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  gewachsene epiaktische  $ZnO$ -Schicht



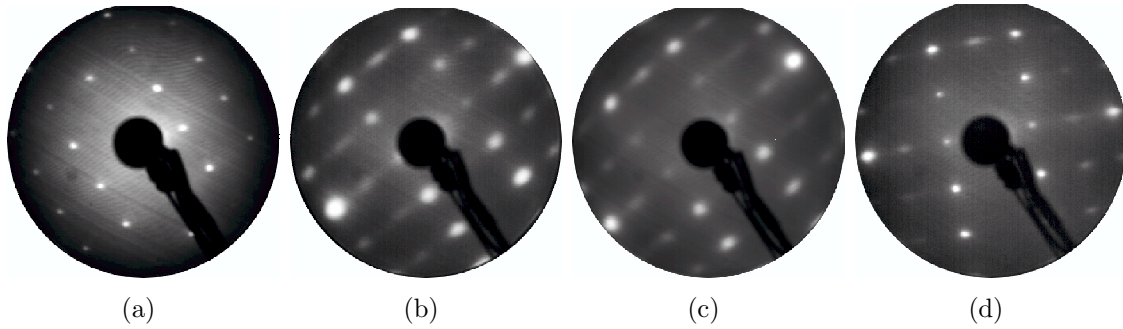


Abbildung 6.7: Vergleichende LEED-Messungen an: a) *r*-Saphir, b) einer darauf gewachsenen  $ZnO$ -Schicht, c) nach dem Heizen der Schicht auf  $600^\circ C$  und d) einem  $(11\bar{2}0)$ -orientiertem  $ZnO$ -Referenzkristall. Alle LEED Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von  $96.0 eV$  aufgenommen.

eine  $(11\bar{2}0)$  Orientierung aufweist. Die Reflexe der epitaktischen Schicht sind etwas breiter als die des Einkristalls, was sich durch eine vergleichsweise schlechtere kristalline Ordnung der Oberfläche der Schicht gegenüber dem Einkristall erklären lässt. Die Güte des LEED-Bildes und damit auch die der  $ZnO$ -Oberfläche scheint sich nach dem Heizen auf  $600^\circ C$  leicht zu verbessern.

Vergleicht man darüber hinaus das LEED-Bild der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht mit dem des Substrates, so kann man feststellen, dass in beiden Messungen eine Reihe mit systematisch ausgelöschten Reflexen existiert. Man erkennt weiterhin, dass diese Reihen die gleiche räumliche Orientierung aufweisen. Da auch bei der  $ZnO$ -Schicht nur eine Gleitspiegelsymmetrie für die systematische Auslöschung der LEED-Reflexe verantwortlich gemacht werden kann, erlaubt es diese Methode, direkt die Epitaxierelation zwischen *r*-Saphir und  $ZnO$  zu bestimmen. Der Ursprung und die Lage der Gleitspiegelebene der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche wurde bereits in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Damit lässt sich die vollständige Epitaxierelation von  $ZnO$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  wie folgt formulieren:

$$ZnO(11\bar{2}0) \parallel Al_2O_3(1\bar{1}02) \quad (6.1)$$

$$ZnO[0001] \parallel Al_2O_3[\bar{1}101] \quad (6.2)$$

$$ZnO[1\bar{1}00] \parallel Al_2O_3[11\bar{2}0] \quad (6.3)$$

Diese Epitaxiebedingung wurde auch in anderen Studien gefunden [20, 151, 152, 156, 158, 159], wobei jedoch nicht LEED, sondern XRD, RHEED oder Ellipsometrie als Analysemethoden verwendet wurden. Mit Hilfe der LEED-Methode konnte die Epitaxierelation nun auch für sehr dünne Filme bestätigt werden. Über die in Abbildung 6.7 gezeigten LEED-Bilder konnte darüber hinaus die Gitterfehl-

passung richtungsabhängig bestimmt werden. Es ergab sich für die Relation aus Gleichung (6.2) ein Wert von  $f = -1.87\%$  und für die Relation (6.3) ein Wert von  $f = -15.06\%$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit den in Tabelle 6.5 aufgelisteten Literaturangaben überein und ergeben eine Flächengitterfehlanpassung von  $f^* = 8.47\%$ . Abbildung 6.8 fasst die Gleichungen (6.1) bis (6.3) schematisch zusammen.

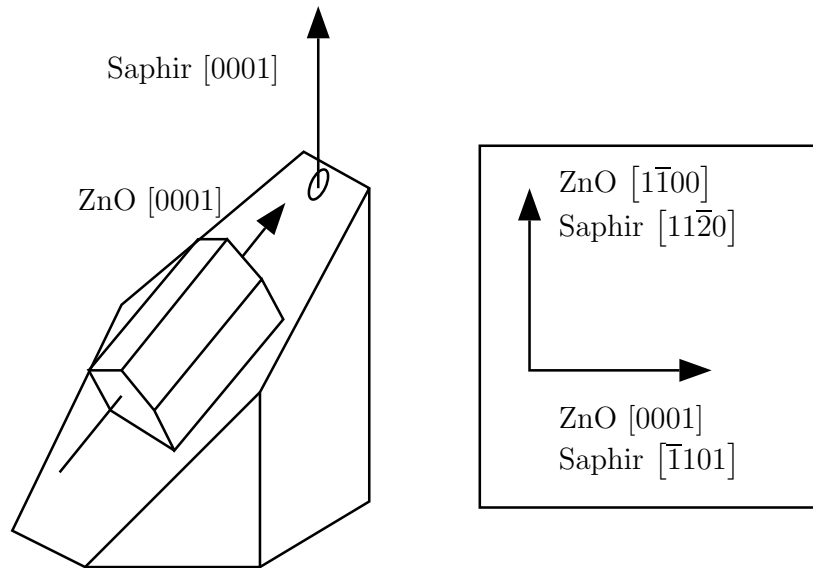


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung der Epitaxierelation von  $ZnO$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ .

Einen Eindruck über die Morphologie der Oberfläche der epitaktischen  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Schicht liefert Abbildung 6.9. Sowohl in AFM- als auch in SEM-Messungen zeigt sich eine gestreifte Struktur der Oberfläche. Die Streifen weisen eine Breite von  $20 - 250nm$  auf und verlaufen in  $[0001]$ -Richtung, die Hauptwachstumsrichtung von Zinkoxid [23, 173, 174]. Die gestreiften Strukturen deuten auf ein räumlich unterschiedlich schnelles Wachstum hin. Dabei wachsen die  $ZnO$ -Keime in  $[0001]$ -Richtung wesentlich schneller als senkrecht zu dieser Richtung und bilden somit die beobachtete Struktur. Da die Richtung des schnellsten Wachstums parallel zur Oberfläche verläuft, wird zusätzlich die Ausbildung von  $ZnO$ -Nanostrukturen, ein häufig beobachtetes Phänomen bei Zinkoxid [21], unterbunden.

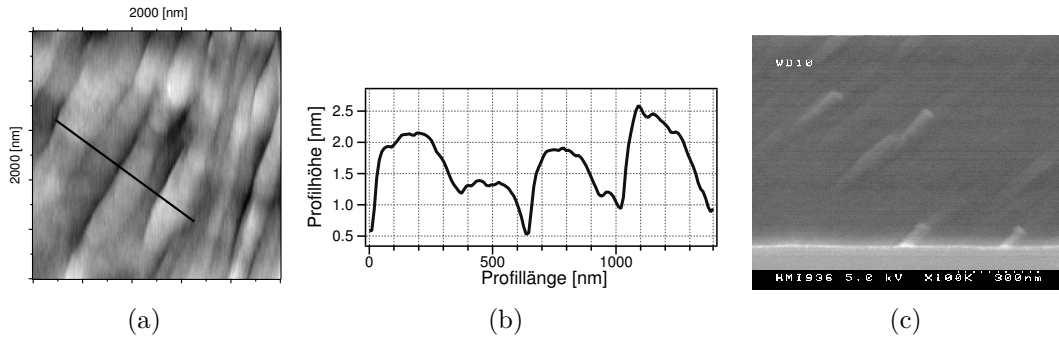


Abbildung 6.9: Oberflächenmorphologie von  $ZnO(11\bar{2}0)$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ : a) AFM-Messung, die schwarze Linie markiert das in b) gezeigte Höhenprofil, c) SEM-Messung an der Bruchkante

### 6.1.3 Elektronische Struktur von $ZnO$ auf $Al_2O_3(1\bar{1}02)$

Die elektronische Struktur der epitaktischen  $ZnO$ -Schichten auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  wurde direkt nach der Präparation mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Für ausgewählte Proben wurde mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie ein *band-mapping* durchgeführt. Die Ergebnisse letzterer Messungen werden in Kapitel 7.2 im Detail diskutiert.

Abbildung 6.10 zeigt ein Übersichtsspektrum einer epitaktischen  $ZnO$ -Schicht auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Die Energieniveaus der Zink- und Sauerstoffelektronen sowie deren Auger-Emissionen sind deutlich zu erkennen. Darüber hinaus findet man im Rahmen der Messgenauigkeit der Photoelektronenspektroskopie keine Verunreinigungen. Insbesondere das Fehlen von Kohlenstoff ist erwähnenswert, da ein metallorganischer Precursor für das Wachstum verwendet wird.

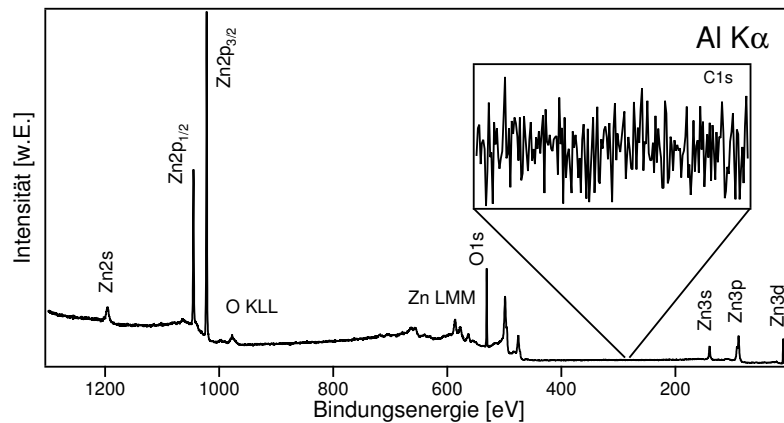


Abbildung 6.10: XP-Übersichtsspektrum von  $ZnO(11\bar{2}0)$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Die Teilabbildung zeigt ein Detailspektrum des  $C1s$ -Niveaus.

Für die detaillierte Charakterisierung der  $ZnO$ -Schichten wurden Detailspektren der  $Zn2p$ - und  $O1s$ -Niveaus sowie von der  $Zn$ -LMM und der  $O$ -KLL Auger-Emission aufgenommen. Eine Gegenüberstellung dieser Messungen für eine  $ZnO$ -Schicht nach verschiedenen Präparationsschritten sowie für einen  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Referenzkristall ist in Abbildung 6.11 zusammengestellt. Die Detailspektren wurden entsprechend der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methoden quantitativ ausgewertet. Tabelle 6.6 listet die gemessenen Bindungsenergien und Auger-Parameter vergleichend mit Literaturwerten auf.

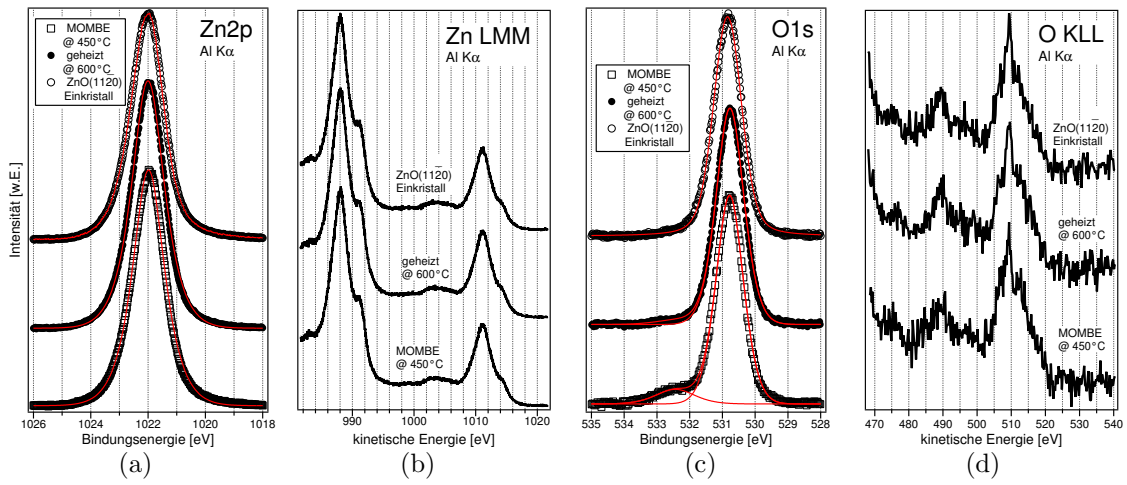


Abbildung 6.11: *XP-Detailspektren von  $ZnO(11\bar{2}0)$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ : a)  $Zn2p$ , b)  $Zn$ -LMM, c)  $O1s$ , d)  $O$ -KLL.*

Tabelle 6.6: *Bindungsenergien und Auger-Parameter von  $ZnO$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  im Vergleich zu einem  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Einkristall und Literaturwerten.*

Energieniveau	frisch präpariert	geheizt 600°C	$ZnO(11\bar{2}0)$ - Einkristall	Literatur [175]
$E_b(Zn2p)$ [eV]	1021.98	1022.00	1022.03	1021.9
$E_{kin}(Zn-LMM)$ [eV]	988.03	988.01	988.0	988.1
$\alpha_{Zn}$	2010.01	2010.01	2010.03	2010.00
$E_b(O1s)$ [eV]	530.78	530.77	530.84	530.4
$E_{kin}(O-KLL)$ [eV]	509.22	509.33	509.26	510.0
$\alpha_O$	1040.00	1040.10	1040.1	1040.4

Es kann festgestellt werden, dass die Bindungsenergien und Auger-Parameter der präparierten Schicht sehr gut mit denen des Referenzkristalls und den Literaturwerten übereinstimmen. Dies zeigt, dass die epitaktische Schicht chemisch gesehen in

der Tat Zinkoxid ist und keine andere Verbindung vorliegt. Eine Auswertung der XP-Detailspektren hinsichtlich der Intensität ergab ein Zink-Sauerstoff-Verhältnis von  $Zn/O \approx 1.03$ , was auf eine stöchiometrische Probe hinweist.

Im Detailspektrum des O1s-Niveaus der frisch präparierten *ZnO*-Schicht (Abbildung 6.11c) ist deutlich eine zweite Komponente zu erkennen. Diese zweite Komponente ist um  $1.66\text{eV}$  zu höheren Bindungsenergien verschoben und um einen Faktor zehn kleiner als die Hauptkomponente der Sauerstoffemission. In der Linienanpassung weist die zweite Sauerstoffkomponente eine relativ große Halbwertsbreite von  $\Delta E = 1.45\text{eV}$  auf. Dies deutet darauf hin, dass sich eventuell mehrere nicht separierbare Sauerstoffspezies hinter diesem Signal verbergen. Diese zusätzliche Komponente wurde bereits in früheren Studien beobachtet und tritt bei einer Vielzahl von Oxidmaterialien auf [176–193]. Das Auftreten der Komponente ist nicht auf Einkristalle beschränkt und wird auch bei polykristallinen Schichten beobachtet. In der Literatur werden zum Teil sehr unterschiedliche Lösungen für die Herkunft der zusätzlichen Emission vorgeschlagen. Meist werden Adsorbate wie dissoziierter Sauerstoff [177–180], Karbonate [177] oder Wasser beziehungsweise Hydroxid [28, 176] auf der Oberfläche verantwortlich gemacht. Weiterhin werden Störungen in der Kristallstruktur des Zinkoxids [181, 182] oder interstitieller Sauerstoff [179, 183] als mögliche Ursachen angegeben. Obwohl der Ursprung der zusätzlichen Komponente noch nicht endgültig nachgewiesen ist, konnte gezeigt werden, dass es sich um eine Oberflächenkomponente handelt [194].

Neuere Rechnungen von Erhart et al. zeigen, dass ein sogenannter *dumbbell*-Sauerstoff-Defekt in Zinkoxid in Form eines  $O_2^{2-}$ - beziehungsweise  $O_2^{2+}$ -Ions energetisch sehr wahrscheinlich ist [195, 196]. Sollten diese Defekte vermehrt an der Oberfläche vorkommen, so könnten sie ebenfalls der Ursprung einer zweiten Komponente im O1s-Spektrum sein. Experimentell ließe sich dies über Messungen der  $O_2$ -Schwingungsbande nachweisen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es sehr wahrscheinlich, dass sowohl Hydroxid als auch eine Sauerstoff-Defektstruktur die Ursache der zweiten Sauerstoffkomponente sind.

Wie man in Abbildung 6.11c erkennen kann, lässt sich die zweite Sauerstoffkomponente durch Heizen der Probe auf  $600^\circ\text{C}$  fast vollständig entfernen. In Bezug auf den Ursprung dieser Emission bedeutet das, dass Hydroxid von der Oberfläche entfernt wird beziehungsweise dass die Sauerstoffdefekte ausgeheilt werden. Sehr prägnant wirkt sich das Heizen der *ZnO*-Schicht auf die Valenzbandemission aus. Abbildung 6.12 zeigt UPS-Spektren der epitaktischen *ZnO*-Schicht vor und nach dem Heizen im Vergleich zu einem  $(11\bar{2}0)$ -orientierten Referenzkristall. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Emission aus den  $O2p$ -Valenzbandzuständen nach

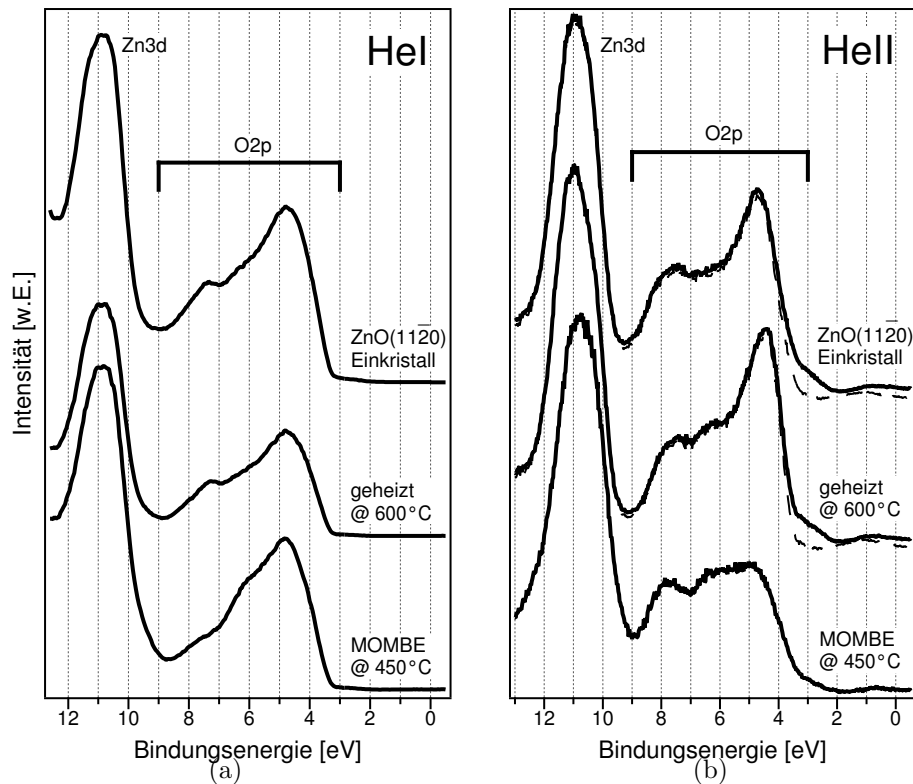


Abbildung 6.12: UPS Spektren von  $ZnO(11\bar{2}0)$  auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . a)  $HeI$  (21.22 eV), b)  $HeII$  (40.81 eV). Die gestrichelten Linien repräsentieren die jeweiligen Spektren nach dem Abzug des  $HeII_{\alpha}$ -Satelliten.

dem Heizen verändert und dabei dem Valenzbandspektrum des Referenzkristalls angleicht. Die Veränderung ist im  $HeII$ -Spektrum wesentlich stärker ausgeprägt als im  $HeI$ -Spektrum. Da ersteres eine höhere Oberflächenempfindlichkeit besitzt, kann eine chemische beziehungsweise strukturelle Veränderung an der Oberfläche die Ursache sein. Dies unterstützt die These, dass Sauerstoffdefekte, die die zusätzliche  $O1s$ -Emission erzeugen an der Oberfläche konzentriert sind.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mittels MOMBE qualitativ hochwertige epitaktische  $ZnO$ -Schichten auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  präpariert werden können. Mit Hilfe der LEED-Methode wurden die Epitaxierelationen und die Gitterfehlpassung direkt bestimmt. Photoelektronenspektroskopische Messungen an den epitaktischen  $ZnO$ -Schichten zeigen keine Verunreinigungen und weisen auf stöchiometrisches Zinkoxid hin. Eine zweite Komponente im  $O1s$ -Detailspektrum konnte auf eine Oberflächenkomponente zurückgeführt werden. Diese stellt sich mit großer Wahrscheinlichkeit als Hydroxid beziehungsweise ionischer Sauerstoffdefekt dar. Ein Heizen der epitaktischen Schicht auf 600°C beseitigt die zweite Sauerstoffkomponente.

## 6.2 *ZnO* AUF *SiC*(0001)

Die Verwendung von Siliciumcarbid als Substratmaterial zur Herstellung heteroepitaktischer Zinkoxidschichten bietet verschiedene Vorteile. So gehören sowohl 6H-*SiC* als auch *ZnO* zur Raumgruppe  $P6_3mc$  und besitzen somit eine hexagonale Einheitszelle [197]. Diese weist für beide Materialien eine ähnliche Gitterkonstante innerhalb der (0001)-Ebene auf. Aufgrund dieser guten Symmetrie- und Gitteranpassung würde man für heteroepitaktische *ZnO*-Schichten auf *SiC* wesentlich bessere morphologische und elektronische Eigenschaften erwarten, als zum Beispiel auf  $Al_2O_3$ . Darüber hinaus besitzt *SiC* eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit als  $Al_2O_3$ . Da *SiC* ein Halbleiter ist, der sowohl p- als auch n-dotierbar ist, ließen sich auch Heterokontaktbauelemente auf *ZnO/SiC*-Basis vorstellen. Besondere Aufmerksamkeit gilt hierbei dem Einsatz als LED<sup>31</sup> oder auch als Photodetektor [198–201].

Erste Experimente zum heteroepitaktischen Wachstum von Zinkoxid auf 6H-*SiC*(0001) wurden von Ashrafi et al. im Jahr 2004 veröffentlicht [202], gefolgt von Ataev et al. im Jahr 2005 [203]. Beide Arbeitsgruppen konzentrieren sich in ihren Studien jedoch auf die Morphologie der epitaktischen Schichten, so dass bis jetzt kaum detaillierte Messungen zur elektronischen Struktur der Grenzfläche existieren. Darüber hinaus verwenden beide Arbeitsgruppen kommerzielles *SiC*, dass lediglich mit Hilfe von Lösungsmitteln gereinigt wird. Eine genaue Aussage über die elektronische und morphologische Struktur an der Oberfläche vor der Deposition ist somit kaum möglich.

Die in Abschnitt 6.2.1 vorgestellte Präparationsmethode des 6H-*SiC*(0001)-Substrates erzeugt wohl definierte Oberflächen. Damit bietet sich erstmals die Möglichkeit, die *ZnO*-Epitaxie von einem vollständig charakterisierten *SiC*-Substrat aus zu verfolgen. Nach einer kurzen Beschreibung der Eigenschaften und der Präparation des Substratmaterials wird in Abschnitt 6.2.2 das initiale Wachstum von *ZnO* auf 6H-*SiC* untersucht. Im Anschluss daran wird im Abschnitt 6.2.3 erstmals eine in-situ gemessene Bandanpassung dieser Grenzfläche vorgestellt.

### 6.2.1 Substrat - Eigenschaften und Präparation

Als *SiC*-Substrat wurde in dieser Arbeit eine n-dotierte, wasserstoffterminierte 6H-*SiC*(0001)-Oberfläche verwendet, da sich diese Oberfläche in hoher Qualität präparieren lässt und sowohl morphologisch als auch elektronisch einen gut definierten Ausgangspunkt der *SiC/ZnO*-Grenzfläche darstellt. Im folgenden Unterkapitel wird zunächst kurz auf die Kristallstruktur und die elektronischen Eigenschaften von *SiC* eingegangen. Anschließend wird die Substratpräparation vorgestellt.

---

<sup>31</sup>LED: Light Emitting Device

## Kristallstruktur

Das kleinste Strukturelement, auf dem die *SiC*-Kristallstruktur basiert, ist wie auch beim Zinkoxid der Tetraeder. Dabei ist jedes *Si*-Atom von vier *C*-Atomen umgeben und jedes *C*-Atom umgibt sich mit vier *Si*-Atomen (Abb. 6.13a). Die Bindungslänge der einzelnen Si-C-Bindungen beträgt  $1.89\text{\AA}$  und ist damit kleiner als die von Zinkoxid [204]. Wie beim Zinkoxid ergeben sich durch die periodische Anordnung der einzelnen Tetraederelemente auch beim Siliciumcarbid sogenannte Bilagen (*SiC*-Doppellagen). Der Abstand zweier Doppellagen entspricht der Si-C Bindungslänge von  $1.89\text{\AA}$  (Interbilagenabstand). Der auf die *c*-Achse projizierte Abstand zwischen Si- und C-Atomen innerhalb einer Doppellage beträgt  $0.63\text{\AA}$  (Intrabilagenabstand). Die alternierende Abfolge von *SiC*-Bilagen in Richtung der *c*-Achse führt für die Kristalloberflächen vom Typ  $\{0001\}$ , die senkrecht zur *c*-Achse liegen, zur Ausbildung unterschiedlicher Oberflächenterminierungen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Silicium und Kohlenstoff weist *SiC* in seiner chemischen Bindung eine deutliche Polarität auf. Im Zusammenspiel mit der Bilagenstruktur führt dies zur Ausbildung polarer  $\{0001\}$ -Oberflächen, eine Eigenschaft, die ebenfalls vom Zinkoxid her bekannt ist<sup>32</sup>.

Im Unterschied zu Zinkoxid existieren für Siliciumcarbid bei unveränderlicher Stöchiometrie über 250 verschiedene Kristallstrukturen, die sich nur in der relativen Orientierung der *SiC*-Doppellagen voneinander unterscheiden [205]. Dieses Phänomen wird als Polytypie bezeichnet und hat seine Ursache in der relativen Anordnung zweier Tetraeder zueinander. Da in dieser Arbeit aber ausschließlich 6H-*SiC* als Substratmaterial Anwendung findet, wird im Folgenden nur die Struktur dieses Polytyps näher beschrieben. Für eine ausführlichere Beschreibung der strukturellen Unterschiede der *SiC*-Polytypen sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Masri [206] und Sieber [207] verwiesen.

Abbildung 6.13b zeigt die Stapelreihenfolge der *SiC*-Doppellagen für den 6H-Polytyp. Zur Unterscheidung der einzelnen Polytypen hat sich die Notation nach Ramsdell [208] etabliert, nach der ein Polytyp entsprechend der in der alternierenden Stapelsequenz enthaltenen Anzahl *n* von Bilagen und seiner Kristallsymmetrie *X* klassifiziert wird. Dabei steht C für kubische, H für hexagonale und R für die rhombische Kristallstruktur. Eine einfache Methode, die Anzahl der aufeinander folgenden Schichten innerhalb alternierender Stapelsequenzen abzuzählen, ist die ABC-Notation [208, 209]. Dabei werden die *SiC*-Bilagen, die durch Verschieben entlang der *c*-Achse nicht zur Deckung gebracht werden können, mit A, B oder C

<sup>32</sup>Siehe dazu Abschnitt 2.1.2 auf Seite 10.



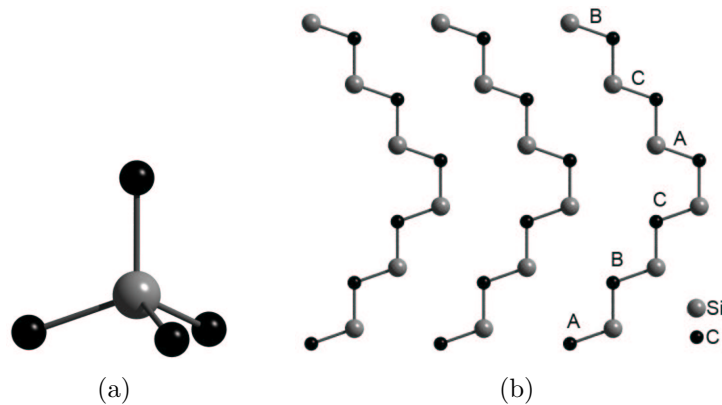


Abbildung 6.13: *Kristallstruktur von SiC: a) SiC-Tetraeder als kleinstes Bauelement des Volumenkristalls, b) Stapelreihenfolge der SiC-Doppellagen für 6H-SiC.*

bezeichnet. So erstreckt sich die Volumeneinheitszelle des hexagonalen 6H-SiC über sechs Bilagen mit der Anordnung ABCACB.

Die Polytypen unterscheiden sich vor allem in ihren elektronischen Eigenschaften. Variationen struktureller Parameter werden, abgesehen von der Länge  $c$  der Volumeneinheitszelle in  $[0001]$ -Richtung, kaum beobachtet [210]. Der Gitterparameter  $a$  beträgt für alle Polytypen  $3.08\text{\AA}$ . Für die  $\{0001\}$ -Oberflächen ergibt sich damit eine Gitterfehlانpassung von  $-5.23\%$  zu Zinkoxid.

## Elektronische Struktur

Die wichtigsten Parameter, in denen sich die SiC-Polytypen unterscheiden, ist die Bandlücke  $E_g$  und die Elektronenbeweglichkeit  $\mu$ . Die Bandlücke von 6H-SiC liegt bei  $E_g = 3.02\text{eV}$  und ist damit rund  $0.4\text{eV}$  kleiner als die von ZnO. SiC ist ein indirekter Halbleiter. Das Valenzbandmaximum befindet sich am  $\Gamma$ -Punkt der Volumen-Brillouin-Zone. Die Lage des Leitungsbandminimums kann von Polytyp zu Polytyp verschieden sein [207, 210]. Im Falle von 6H-SiC liegt das Leitungsbandminimum auf der Verbindungslinie zwischen den Hochsymmetriepunkten L und M. Für eine weitergehende Diskussion der elektronischen Struktur von SiC sei an dieser Stelle auf theoretische [211] und experimentelle [207, 212, 213] Studien in der Fachliteratur verwiesen. Tabelle 6.7 fasst die wichtigsten elektronischen und strukturellen Parameter von 6H-SiC zusammen.

Tabelle 6.7: *Volumeneigenschaften von 6H-SiC nach [163]. Der spezifische Widerstand ist dotierungsabhängig. Die hier angegebenen Werte gelten für die in dieser Arbeit verwendeten Proben.*

Eigenschaft	Wert	
Bandlücke [eV]	3.02	
Ladungsträgerkonzentration [ $cm^{-3}$ ]	$10^{15} - 10^{19}$	
spez. Widerstand [ $\Omega cm$ ]	0.01 - 0.10	
Gitterkonstante [nm]	$a = 0.3081, c = 1.5117$	
Schmelzpunkt [ $^{\circ}C$ ]	2830	@35.46bar
Dichte [ $gcm^{-3}$ ]	3.211	
thermischer	$4.16 \times 10^{-6} \parallel c\text{-Achse}$	
Ausdehnungskoeffizient [ $K^{-1}$ ]	$4.46 \times 10^{-6} \perp c\text{-Achse}$	
Änderung der Gitterkonstante	$a/a_0 = 0.4781$	300 bis
	$c/c_0 = 0.4976$	1400K
thermische Leitfähigkeit [ $Wcm^{-1}K^{-1}$ ]	3.8	
Wärmekapazität [ $J/g^{-1}K^{-1}$ ]	0.71	

## Präparation

Wie bereits erwähnt wurde, resultiert aus dem doppelagigen Aufbau von *SiC* entlang der c-Achse eine monoatomare Terminierung der {0001}-Oberflächen. So besteht die oberste Lage der *SiC*(0001)-Oberfläche aus Si-Atomen und die *SiC*(000 $\bar{1}$ )-Oberfläche aus C-Atomen. Jedes dieser Oberflächenatome trägt eine offene Bindung<sup>33</sup>. Der Abstand einzelner *dangling bonds* beträgt 3.08Å, was einer Flächendichte von  $1.2 \cdot 10^{15} cm^{-2}$  entspricht. Solche Oberflächen sind äußerst reaktiv und energiereich und lassen sich nur schwer, zum Beispiel durch Wasserstoffdesorption von *SiC*:H-Oberflächen mittels Synchrotronstrahlung, präparieren [207, 212, 214].

Zur Minimierung der freien Energie der reinen Oberflächen trägt die Reduktion der Anzahl offener Bindungen bei. Dies geschieht entweder durch die Bildung von Oberflächenrekonstruktionen [215, 216] oder durch die gezielte chemische Absättigung der offenen Bindungen [213, 217–219]. Untersuchungen von Thomas Seyller et al. haben gezeigt, dass sich durch eine Hochtemperatur-Wasserstoff-Passivierung wohldefinierte, unrekonstruierte (1×1)-6H-*SiC*(0001) Oberflächen mit einer großen Terrassenbreite präparieren lassen. Die in dieser Arbeit verwendeten wasserstoffterminierten *SiC*(0001)-Substrate wurden in der Arbeitsgruppe von Thomas Seyller

<sup>33</sup>Da die Orbitale dieser offenen Bindungen frei aus der Oberfläche herausragen, werden sie im Englischen auch als *surface dangling bond* bezeichnet.

nach dem in [214] und [220] beschriebenen Verfahren präpariert. Nach einer naschemischen Probenvorbehandlung besteht der wesentliche Präparationsschritt im Anlassen der Probe in einer ultra-reinen Wasserstoffatmosphäre. <sup>34</sup> Typische Präparationstemperaturen liegen dabei oberhalb von 900°C.

Der schematische Aufbau des zur Wasserstoffpassivierung verwendeten Reaktors ist in Abbildung 6.14 illustriert. Für eine umfangreiche Beschreibung der apparativen und experimentellen Details der Wasserstoffpassivierung von *SiC* sei auf die Arbeit von Sieber [207] verwiesen. Nach erfolgreicher Wasserstoffpassivierung wurden die Substrate umgehend auf einen Probenräger montiert und unter einer Stickstoffatmosphäre zum Integrierten System transportiert. Von der Entnahme des wasserstoffterminierten Substrates aus dem Reaktor bis zum Einschleusen in das *Integrierte System* vergingen weniger als fünf Minuten.

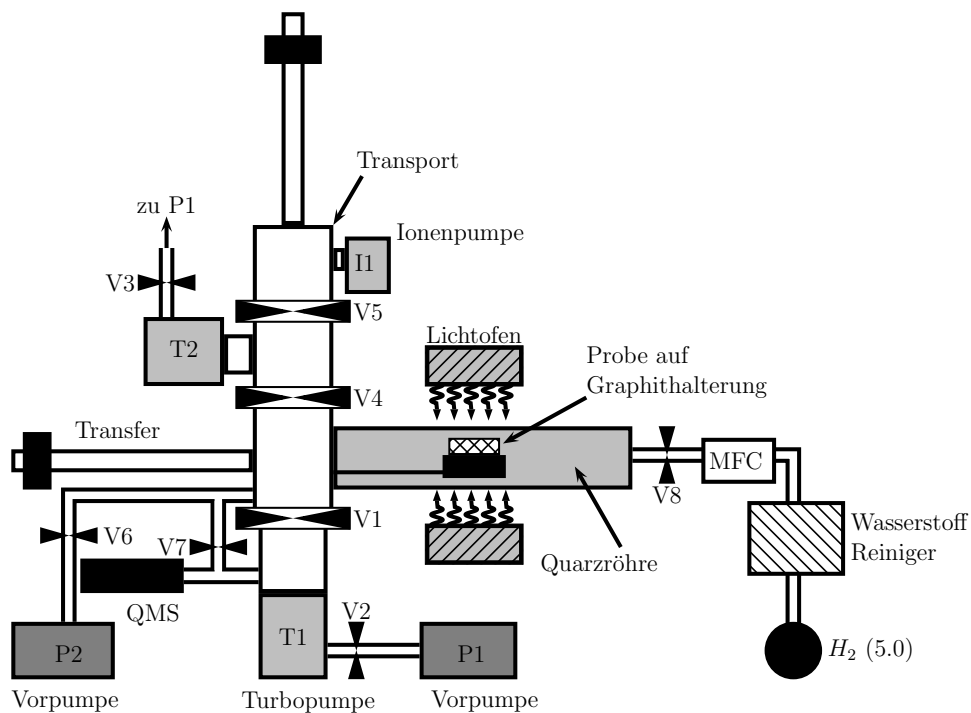


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der Anlage, die zur thermischen Wasserstoffpassivierung verwendet wurde. Apparative Details sind in [214] und [207] näher beschrieben.

Direkt nach dem Einschleusen in das *Integrierte System* wurde das wasserstoffterminierte *SiC* mittels Photoelektronenspektroskopie und LEED charakterisiert.

<sup>34</sup>Für die Wasserstoffatmosphäre ist eine Reinheit von 8.0 zwingend erforderlich. Schon eine Reinheit von 5.0 erzielt nicht die gewünschten Ergebnisse.

Abbildung 6.15 zeigt ein entsprechendes XP-Übersichtsspektrum der 6H- $SiC(0001):H$ -Oberfläche. Neben den zu erwartenden Emissionen von Silicium und Kohlenstoff ist ein kleines Sauerstoffsignal bei 532.67eV zu beobachten. Die Bindungsenergie zeigt, dass es sich hierbei um molekular adsorbierten Sauerstoff handelt [207]. Es ist davon auszugehen, dass dieser Sauerstoff beim Heizen der Probe wieder desorbiert und keinen nennenswerten Einfluss auf das  $ZnO$ -Wachstum hat.

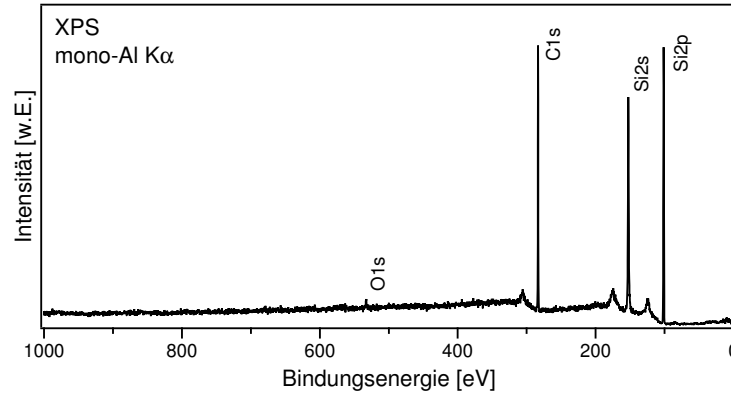


Abbildung 6.15: XP-Übersichtsspektrum der wasserstoffterminierten  $SiC(0001)$ -Oberfläche, direkt nach dem Einschleusen aufgenommen.

Eine genauere Betrachtung der  $Si2p$ - und  $C1s$ -Emission sowie der Valenzbandemission des  $SiC$ -Substrates liefert Abbildung 6.16. Die Bindungsenergie des  $Si2p_{3/2}$ -Niveaus wurde zu  $E_b(Si2p) = 101.20\text{eV}$  bestimmt, die des  $C1s$ -Niveaus zu  $E_b(C1s) = 283.50\text{eV}$ . Damit weisen diese Werte eine Verschiebung von rund 0.4eV zu kleineren Bindungsenergien bezüglich experimentell bestimmter Werte für eine in-situ gemessene 6H- $SiC(0001):H$ -Probe auf [207]. Dies deutet auf eine Bandverbiegung an der Oberfläche hin, die vermutlich durch die leichte Sauerstoffkontamination während des Transportes verursacht wird. Der Vergleich der Valenzbandspektren unterschiedlicher Oberflächensensitivität in Abbildung 6.16c stützt diese These. Die mit einer wesentlich höheren Oberflächenempfindlichkeit gemessenen UPS-Spektren weisen gegenüber dem XP-Spektrum eine Verschiebung um rund 0.4eV auf. Dies deutet darauf hin, dass das Valenzband der  $SiC$ -Probe im Inneren tiefer liegt als an der Oberfläche, was wiederum einer Bandverbiegung entspricht. Die relative Verschiebung der XP- zu den UP-Spektren rührt aber vielmehr von dem Auftreten einer anregungslichtinduzierten Oberflächenphotospannung her [221, 222]. Dies bedeutet, dass die Röntgenquelle bereits ausreichend Elektron-Loch-Paare erzeugt, um für eine Rückverbiegung der Bänder in Flachbandrichtung zu sorgen. Die Bandverbiegung entsteht im vorliegenden Fall durch einen Ladungstransfer, bei dem Elektronen vom

Valenzband in unbesetzte Defektzustände übergehen. Dadurch kommt es zu einer Minimierung der Gesamtenergie des Systems. Wie in Kapitel 3.3 und Abbildung 3.4 gezeigt wurde, verursacht eine Bandverbiegung auch eine Verschiebung des gesamten XP-Spektrums.

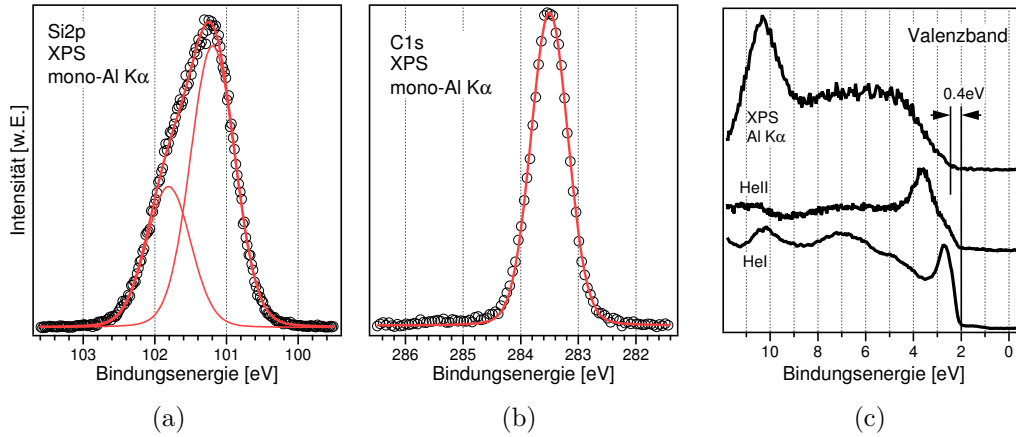


Abbildung 6.16: Detailspektren von 6H-SiC(0001):H, direkt nach dem Einschleusen aufgenommen. a) Si2p, b) C1s, c) Valenzband

Die für eine gegebene Bandverbiegung erforderliche Oberflächenladung  $Q_S$  kann im Rahmen der Schottky-Näherung durch die folgende Gleichung berechnet werden:

$$Q_S = \pm \left( 2\varepsilon_0\varepsilon_r \cdot N_{A,D}^{eff} \cdot |e| \cdot V_b \right)^{1/2} . \quad (6.4)$$

Dabei ist  $\varepsilon_0$  die dielektrische Konstante des Vakuums,  $\varepsilon_r$  die relative dielektrische Konstante von 6H-SiC [223, 224],  $N_{A,D}^{eff}$  die effektive Akzeptor- beziehungsweise Donatorkonzentration im Halbleitermaterial und  $|e| \cdot V_b$  der Betrag der experimentell bestimmten Bandverbiegung. Bei n-dotiertem Material, wie im vorliegenden Fall, ist eine negative Oberflächenladung für die Bandverbiegung verantwortlich. Für  $|e| \cdot V_b = 0.4 \text{ eV}$ , wie aus den Photoelektronenspektren abgeschätzt wurde, ergeben sich so Oberflächenladungen von  $Q_S = -6.8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  beziehungsweise  $-4.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  für Proben mit  $N_D^{eff} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  beziehungsweise  $N_D^{eff} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Für einfach geladene Donatoren entspricht dies einer Oberflächenkonzentration von  $1 \dots 10\%$  einer Monolage. Abbildung 6.17 stellt die energetische Situation des SiC-Substrates in einem Banddiagramm schematisch dar. Neben der gemessenen Bandverbiegung wird auch die ideale Flachbandsituation dargestellt.

Einen Eindruck von der kristallinen Qualität der wasserstoffterminierten 6H-SiC(0001)-Oberfläche vermitteln die in Abbildung 6.18 gezeigten LEED-Messungen. Die Probe zeigt ein sehr scharfes  $(1 \times 1)$ -Beugungsbild, dass auch bei sehr hohen

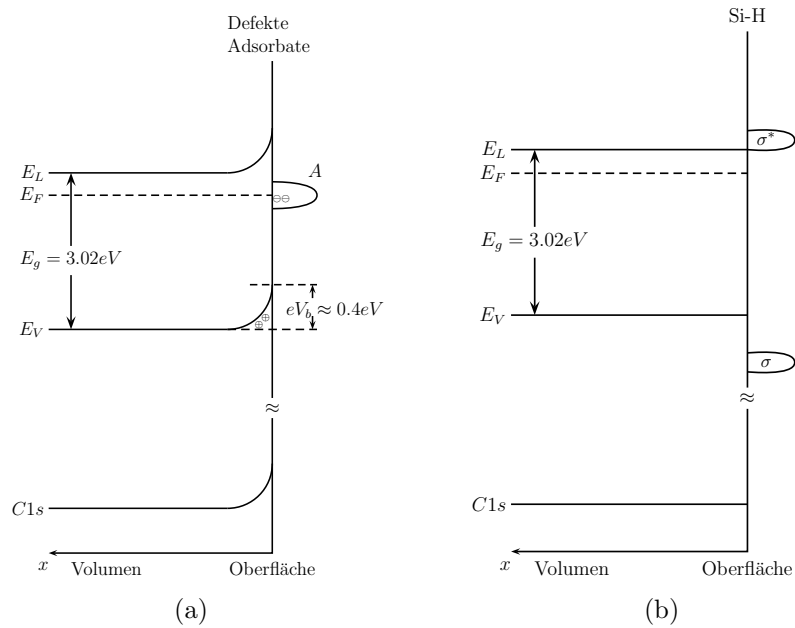


Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der energetischen Situation des 6H-SiC(0001)-Substrates: a) Bandverbiegung nach dem Transport an das Integrierte System, b) ideale Flachbandsituation nach der Wasserstoffterminierung.

Elektronenenergien kein nennenswertes Hintergrundsignal liefert. Dies deutet zum einen auf eine vollständige Terminierung der offenen Bindungen und zum anderen auf eine geringe Konzentration von Verunreinigungen und Defekten hin.

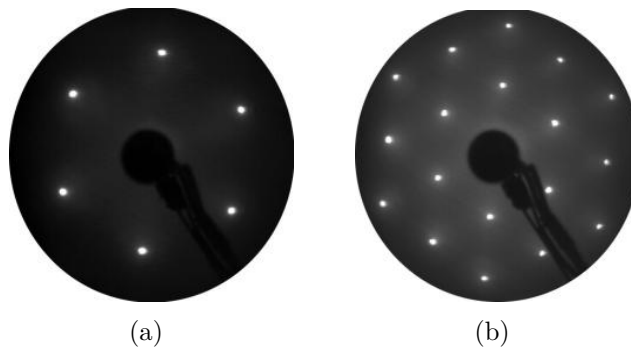


Abbildung 6.18: LEED Messung an wasserstoffterminiertem 6H-SiC(0001): a) 96.0 eV, b) 220.0 eV.

6.2.2 Wachstum von *ZnO* auf *SiC*(0001)

Nach der Charakterisierung des Substrates wurde Zinkoxid in mehreren Depositionsschritten abgeschieden. Nach jedem Depositionsschritt wurde die Probe mittels LEED und Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Um zwischen den Depositionsschritten vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde die Abscheidung stets nach dem gleichen Schema durchgeführt:

- 1.) Einschleusen des Substrates in die MOMBE-Kammer (siehe Abb. 5.1).
- 2.) 10min Aufwärmen des Substrates auf 450°C.
- 3.) Einregeln des Diethylzinkdrucks auf  $p_{DEZ} = 2 \cdot 10^{-6} \text{mbar}$ .
- 4.) Einregeln des Wasserdrucks auf  $p_{H_2O} = 8 \cdot 10^{-6} \text{mbar}$ .
- 5.) Start der Abscheidung durch Rotation des Manipulators in die den Quellen zugewandte Richtung.
- 6.) Abscheidung bei definierter Depositionszeit und einer Substrattemperatur von  $T_S = 450^\circ\text{C}$ . Die Abscheidung wurde durch eine Rotation des Manipulators in die von den Quellen abgewandte Richtung beendet.
- 7.) Schließen der Quellen.
- 8.) Ausschleusen der Probe.

Neben dem hier beschriebenen Experiment wurden weitere Proben von *ZnO* auf *SiC*(0001) in-situ an das TGM7 Strahlrohr bei BESSYII transportiert und dort mittels winkelaufgelöster Photoemission charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 7.3 separat diskutiert.

Insgesamt wurden neun Depositionsschritte durchgeführt, wobei die Dauer des kürzesten Schittes 5s und die des längsten 6min betrug. Nachdem im Photoelektronenspektrum keine Substratmission mehr beobachtet werden konnte, wurden keine weiteren Depositionsschritte durchgeführt. Bei einer addierten Depositionsdauer von 12min20s wurde mittels SEM<sup>35</sup> eine *ZnO*-Schichtdicke von 50.77nm bestimmt. Damit ergibt sich eine Wachstumsrate von  $R=0.69\text{\AA}/\text{s} = 4.1\text{nm}/\text{min}$ . In einem letzten Präparationsschritt wurde die Probe dann für 30min auf 600°C geheizt.

Einen ersten Eindruck von der Art des *ZnO*-Schichtwachstums erhält man über die Auswertung der Intensität der XPS-Rumpfniveaus von Substrat und Deposit.

---

<sup>35</sup>Siehe dazu Abbildung 6.21a auf Seite 93.

Abbildung 6.19 zeigt die Entwicklung der Intensitäten der  $Si2p$ -,  $C1s$ -,  $Zn2p$ - und  $O1s$ -Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der  $ZnO$ -Schichtdicke. Wie in Abbildung 3.8 in Kapitel 3.3.2 gezeigt wurde, deutet der starke Anstieg der  $ZnO$ -Intensität und der gleichzeitig starke Abfall der  $SiC$ -Intensität auf ein Lagen- beziehungsweise Frank-van der Merwe-Wachstum hin. Eine erste Betrachtung der LEED-Messungen stützt zunächst diese Vermutung.

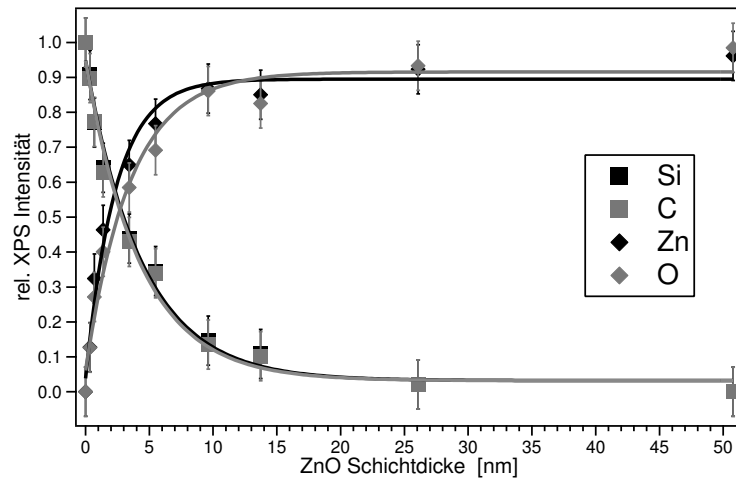


Abbildung 6.19: Normierte  $Si2p$ -,  $C1s$ -,  $Zn2p$ - und  $O1s$ -Intensitäten aufgetragen über die  $ZnO$ -Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien stellen eine exponentielle Kurvenanpassung der gemessenen Werte dar.

Abbildung 6.20 zeigt LEED-Messungen nach ausgewählten Depositionsschritten. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die sechszählige Symmetrie des Substrates vom Zinkoxid übernommen wird. Das LEED-Bild zeigt zu keinem Zeitpunkt der Präparation eine Rekonstruktion der Oberfläche. Wie erwartet [225] lautet die Epitaxie-relation:

$$ZnO \{0001\} \parallel SiC \{0001\} \quad (6.5)$$

$$ZnO [11\bar{2}0] \parallel SiC [11\bar{2}0] \quad (6.6)$$

Es ist weiterhin zu erkennen, dass das Untergrundsignal mit zunehmender Schichtdicke des  $ZnO$ -Films ebenfalls steigt. Dies deutet auf eine zunehmende Unordnung der epitaktischen Schicht mit zunehmender Schichtdicke hin. Bei genauerem Betrachten erkennt man, dass die LEED-Reflexe zwischen dem zweiten (Abbildung 6.20a) und vierten (Abbildung 6.20b) Depositionsschritt diffuser werden. Erst nach dem Heizen bei  $600^\circ\text{C}$  können scharfe Reflexe auf niedrigem Untergrund gemessen werden, was vermutlich auf die Entfernung etwaiger Adsorbate und die Ausheilung



von Defekten zurückzuführen ist. Neben den Hauptreflexen lassen sich in Abbildung 6.20d sternförmige Muster erkennen, welche ihr Zentrum jeweils in einem Hauptreflex finden. Dies deutet auf eine Facettierung der *ZnO*-Oberfläche hin.

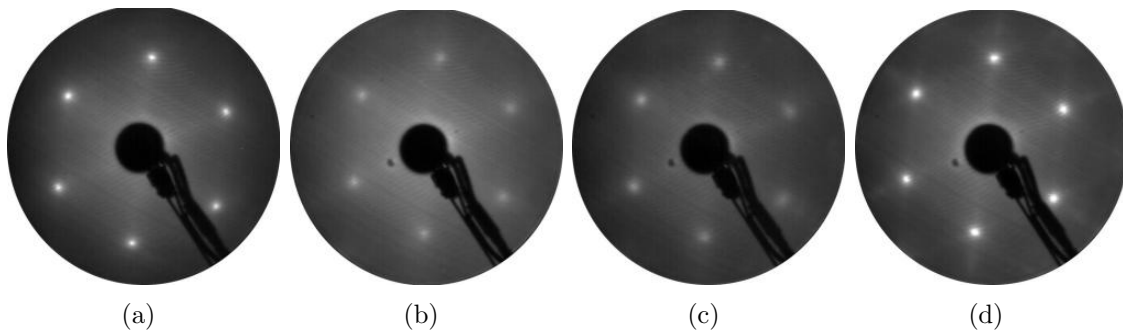


Abbildung 6.20: Vergleichende LEED-Messungen von *ZnO* auf *6H-SiC*(0001):*H* in Abhängigkeit von der *ZnO*-Schichtdicke. a) 0.69nm, b) 3.43nm, c) 50.77nm, d) nach dem Heizen der Schicht auf 600°C. Alle LEED-Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 96.0eV aufgenommen.

Diese Vermutung wird durch AFM- und SEM-Messungen an der *ZnO*-Schicht untermauert. In Abbildung 6.21 zeigt sich sowohl in den AFM- als auch in den SEM-Messungen eine körnige Beschaffenheit der *ZnO*-Oberfläche. Für eine *ZnO*-Schicht mit einer nominellen Dicke von etwa 60nm, wie sie in Abbildung 6.21c gezeigt ist, weisen die *ZnO*-Körner einen mittleren Durchmesser von 35nm und eine mittlere Höhe von 30nm auf. Gleichzeitig liegen die Körner sehr dicht gepackt auf der Oberfläche und scheinen alle gleich orientiert zu sein.

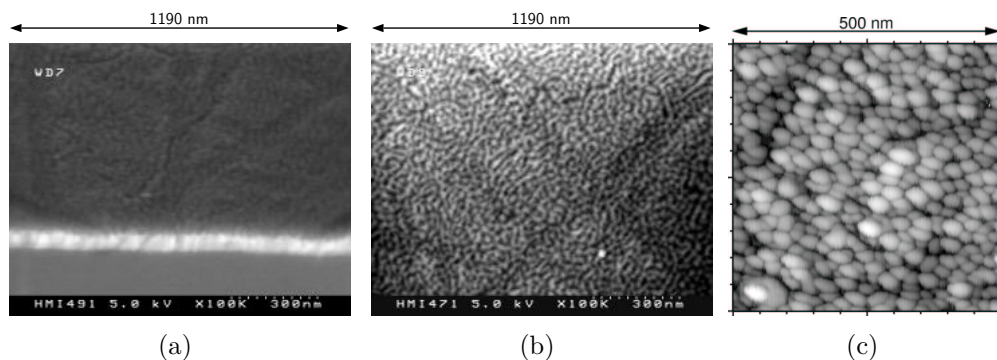


Abbildung 6.21: Morphologie der *ZnO*-Schicht auf *6H-SiC*(0001): a) SEM Seitenansicht gemessen unter einem Winkel von 30° zur Oberfläche, b) SEM Aufsicht, c) AFM-Messung einer vergleichbaren Probe mit einer *ZnO*-Depositionszeit von 15min.

Die Beobachtung einer körnigen Oberflächenstruktur widerspricht der Vermutung eines lagenartigen Wachstumsmodus. Um eine bessere Vorstellung von der Art des  $ZnO$ -Wachstums zu bekommen, wurde daher mit Hilfe der LEED-Messungen die relative Änderung der Gitterkonstante  $a$  bezüglich des  $SiC$ -Substrates bestimmt. Die Änderung lässt sich als Maß für Verspannungen in der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht interpretieren. Abbildung 6.22a fasst diese Messungen in einem Diagramm zusammen. Es ist gut zu erkennen, dass Zinkoxid bis zu einer nominellen Dicke von 1.4nm die Gitterkonstante des Substrates übernimmt. Die initiale  $ZnO$ -Lage wächst also mit einer Verspannung von  $f=5.23\%$  auf. Zwischen dem dritten und dem vierten Depositionsschritt ist eine sprunghafte Änderung in der Gitterkonstante um  $-4.6\%$  zu beobachten. Innerhalb der folgenden Depositionsschritte verändert sich die Gitterkonstante nur noch geringfügig und erreicht bei einer nominellen Schichtdicke von 50.77nm eine Differenz von  $-5.5\%$  bezüglich des  $SiC$ -Substrates. Dieser Wert ändert sich auch nicht durch das Heizen der Probe bei  $600^\circ\text{C}$ . Abbildung 6.22b zeigt ein Modell der gitterfehlangepassten  $SiC/ZnO$ -Heterogrenzfläche.

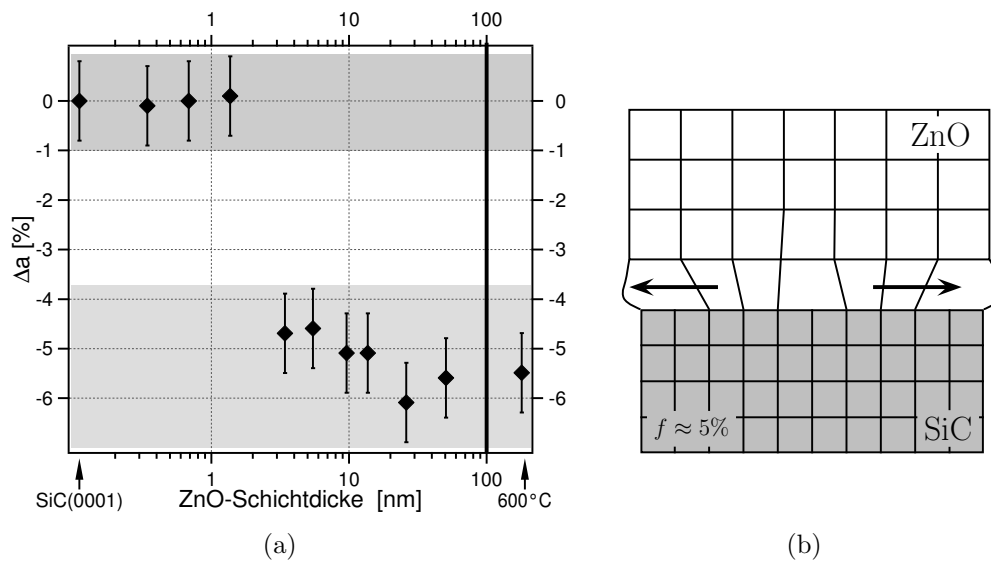


Abbildung 6.22: a) Relative Änderung der Gitterkonstanten  $a$  der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht bezüglich des  $SiC$ -Substrates. b) Schematisches Modell der  $SiC/ZnO$ -Heterogrenzfläche nach [226]. Die Deformation des Kristallgitters aufgrund der Gitterfehlانpassung wird durch Versetzungen kompensiert. Die Pfeile deuten auf die Art der Gitterdeformation hin.

Darüber hinaus wurden nach ausgewählten Depositionsschritten Serien von LEED-Bildern bei unterschiedlichen Elektronenenergien aufgenommen. Abbildung 6.23 zeigt exemplarisch einige Bilder einer solchen Serie, die nach dem zweiten Depositions-

schrift bei einer nominellen Schichtdicke von 0.69nm aufgenommen wurden. Neben den Hauptreflexen erkennt man deutlich zusätzliche Reflexe. Mit höherer Elektronenenergie verschieben sich die Hauptreflexe erwartungsgemäß in Richtung des (0,0)-Reflexes, während sich die zusätzlichen Reflexe von diesem weg in Richtung der Hauptreflexe bewegen. Dies lässt auf die Ausbildung von zum einfallenden LEED-Elektronenstrahl verkippten Oberflächen, sogenannten Facettenflächen, schließen. Genau wie die Hauptreflexe weisen auch die zusätzlichen Reflexe eine sechszählige Symmetrie auf. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass *ZnO* auf 6H-*SiC*(0001) unter Ausbildung einer facettierten Oberfläche aufwächst. Die Symmetrie der Facettenreflexe deutet dabei auf sechs unter gleichem Winkel zur (0001)-Ebene verkippte Facettenflächen hin.

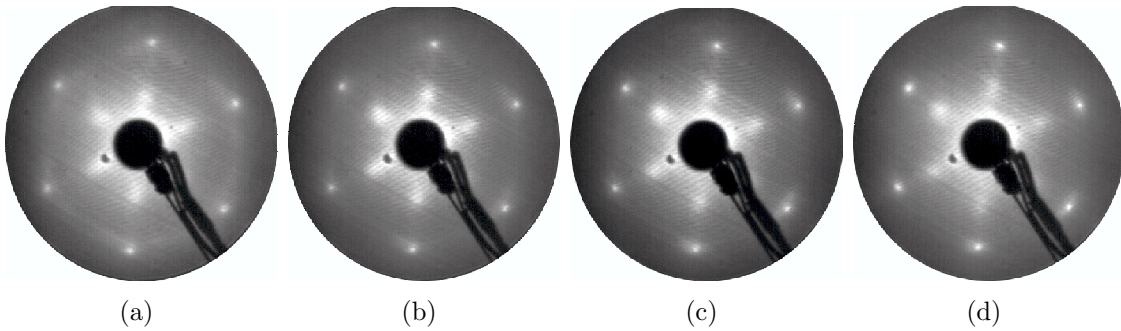


Abbildung 6.23: Vergleichende LEED-Messungen von *ZnO* auf 6H-*SiC*(0001) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie: a) 74eV b) 76eV c) 78eV d) 80eV. Die nominelle *ZnO*-Schichtdicke beträgt 0.69nm.

Wie in Abschnitt 4.4.4 gezeigt wurde, lässt sich der Winkel zwischen der Facettenfläche und der Grundfläche mit Hilfe der LEED-Messungen und einigen geometrischen Überlegungen bestimmen. Dazu müssen zunächst die beiden Koinzidenzfälle bestimmt werden, bei denen sich der Facettenreflex zum einen mit dem (0,0)-Reflex und zum anderen mit dem Beugungsreflex erster Ordnung überlagert. Die Ermittlung dieser Werte ist in Abbildung 6.24a graphisch dargestellt. Zur Bestimmung der Reflexpositionen wurden für die unterschiedlichen Elektronenenergien einzelne Intensitätsprofile entlang einer Geraden zwischen (0,0)-Reflex und dem Beugungsreflex erster Ordnung bestimmt. Aus den Maxima der Profile wurde dann die Position des jeweiligen Reflexes abgeleitet. Für den Schnittpunkt mit dem (0,0)-Reflex wurde ein Wert von  $E_{kin} \approx 54.65\text{eV}$  ( $\lambda_1 = 1.66\text{\AA}$ ) bestimmt. Eine Koinzidenz des Facettenreflexes mit dem (0,1)-Reflex liegt bei  $E_{kin} \approx 93.31\text{eV}$  ( $\lambda_2 = 1.27\text{\AA}$ ) vor.

Damit ergibt sich der Abstand  $L$  in Gleichung 4.18 zu:

$$L = 2 \left( \frac{2\pi}{\lambda_2} - \frac{2\pi}{\lambda_1} \right) = 2.33 \text{Å}^{-1} \quad (6.7)$$

Mit einem reziproken Gittervektor der  $ZnO(0001)$ -Oberfläche von  $|\mathbf{G}| = 2.23 \text{Å}^{-1}$  ergibt sich laut Gleichung 4.18 für den Winkel zwischen Facetten- und Grundfläche folgender Wert:

$$\alpha = \arctan \left( \frac{2.23 \text{Å}^{-1}}{2.32 \text{Å}^{-1}} \right) = 43.8^\circ \quad (6.8)$$

Berücksichtigt man den Fehler durch die lineare Regression der LEED-Positionen, so kommt man zu einem Wert von  $\alpha = 43.8^\circ \pm 4^\circ$ . Die Familie der  $\{10\bar{1}2\}$ -Flächen weist zur (0001)-Grundfläche einen Winkel von  $42.76^\circ$  auf. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung dieses Wertes mit dem experimentell bestimmten Wert und der Tatsache, dass die  $\{10\bar{1}2\}$ -Flächen die geforderte sechszählige Symmetrie aufweisen, kann man davon ausgehen, dass die an der Oberfläche gefundenen  $ZnO$ -Körner eine  $(10\bar{1}2)$ -Facettierung aufweisen. Abbildung 6.24b illustriert dieses Ergebnis anhand eines makroskopischen und eines atomaren  $ZnO$ -Modells.

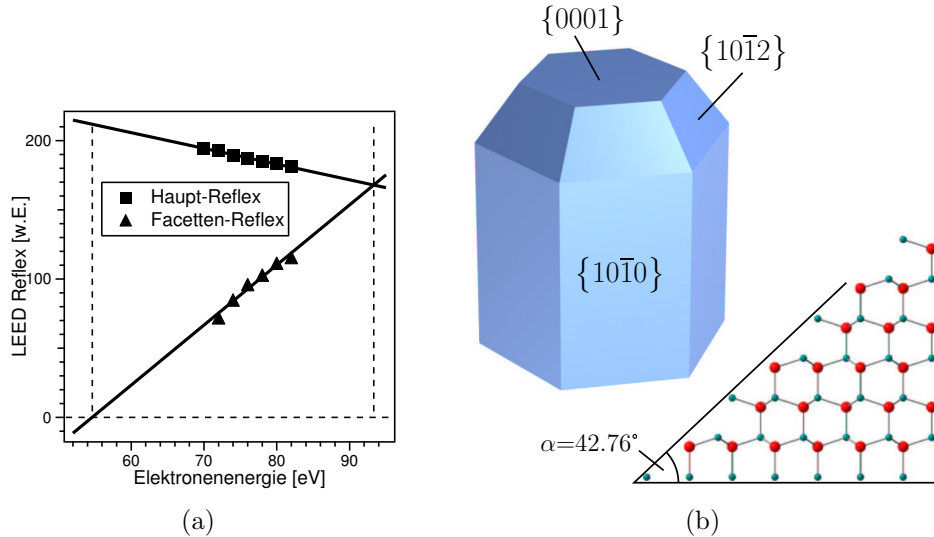


Abbildung 6.24: *Bestimmung und Interpretation des Winkels der  $ZnO$ -Facetten auf  $SiC(0001)$ . a) Darstellung der LEED-Reflexposition von Facette und Grundfläche in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. b) Makroskopisches und atomares Modell der  $\{10\bar{1}2\}$ -orientierten Facettenflächen. Das atomare Modell entspricht einem Blick entlang der  $[11\bar{2}0]$ -Richtung. Die grünen Kugeln repräsentieren Zink-, die roten Sauerstoffatome.*

Zusammenfassend kann man nun das Wachstum von Zinkoxid auf wasserstoffterminiertem 6H-*SiC*(0001) wie folgt beschreiben. Es wächst zunächst eine etwa ein bis zwei Monolagen dicke, verspannte *ZnO*-Schicht mit der Gitterkonstanten des Substrates auf. Diese Phase des Wachstums kann auch als Koaleszenzwachstum bezeichnet werden, da der Zusammenschluss einzelner *ZnO*-Keime zu einer Oberfläche die Gesamtenergie des Systems senkt. Nach dem Erreichen einer kritischen Schichtdicke von  $2 \dots 3 \text{ nm}$  relaxiert das *ZnO*-Gitter und strebt nach seiner eigenen Gitterkonstanten, die es bei einer Schichtdicke von etwa 9.6 nm erreicht. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung von Facetten auf der Oberfläche. Diese Änderung im Wachstumsverhalten von einem Lagen- zu einem Facettenwachstum ist hauptsächlich durch die Zunahme der Verspannung mit steigender Schichtdicke zu erklären. Die Bildung neuer Oberflächen in Form von Facetten ist für den Kristall energetisch günstiger als der Energiegewinn durch eine Tolerierung der Verspannung im Kristallgitter. Diese Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit XRD-Messungen von Ashrafi et al. [225–227] an *ZnO*-Schichten auf Zn-terminiertem *SiC*. Während Ashrafi et al. jedoch eine Änderung im Wachstumsmodus ab einer kritischen Schichtdicke von 7 nm beschreiben, wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass ein Facettenwachstum schon ab einer nominellen Schichtdicke von 0.69 nm beobachtet werden kann. In der Folge führt das Facettenwachstum zur Ausbildung einer Oberflächenstruktur von dicht gepackten *ZnO*-Körnern. Die Körner weisen alle eine (0001)-Orientierung mit  $\{10\bar{1}2\}$ -Facettenflächen auf. Neben der Verringerung von Verspannungen im Kristall bewirkt die Ausbildung von Facetten auch eine Verringerung des (0001)-Oberflächenanteils und damit auch eine Verringerung der Gesamtenergie des Systems [55, 57, 228].

### 6.2.3 Bandanpassung der *ZnO*/*SiC*-Grenzfläche

In Abbildung 6.25 ist die schematische Bandanpassung des Systems *ZnO* auf *SiC* gezeigt. Die Materialien unterscheiden sich sowohl in der Größe der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_{ion} = 1.25 \text{ eV}$ , gemessen) als auch in der Größe der Bandlücken ( $\Delta E_g = 0.42 \text{ eV}$ ). Nach der Elektronenaffinitätsregel ergibt sich ein Heterokontakt mit versetzter Bandlücke. Die Elektronenaffinitätsregel (EAR) von Anderson [229] stellt dabei eine sehr vereinfachte Näherung dar, Banddiskontinuitäten an Halbleiterheterogrenzflächen zu berechnen. Die EAR geht von einer idealen, abrupten Grenzfläche aus. Als charakteristische Energien dienen die auf das Vakuumniveau bezogenen Ionisierungsenergien beziehungsweise Elektronenaffinitäten der beteiligten Materialien. Die zu erwartenden Diskontinuitäten ergeben sich daher einfach aus

der Differenz der Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien zu  $\Delta E_V = 1.25\text{eV}$  und  $\Delta E_L = 0.83\text{eV}$ .

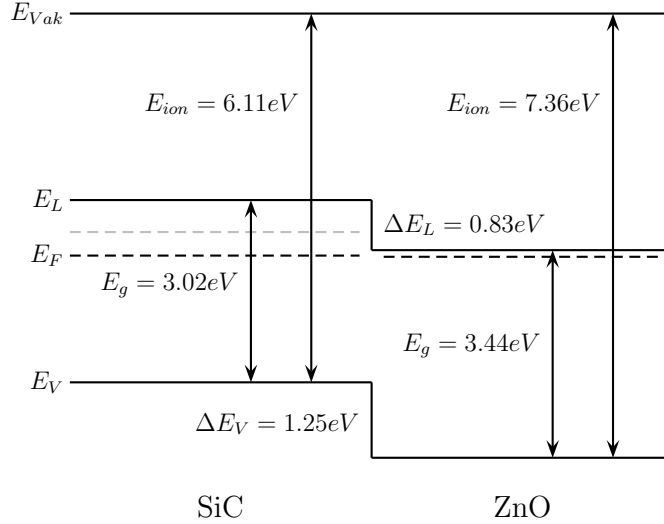


Abbildung 6.25: *Theoretische Bandkantenanpassung zwischen SiC und ZnO im Rahmen der Elektronenaffinitätsregel (EAR). Das Vakuumniveau dient als Referenzniveau. Die graue Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau des Substrates in Flachbandsituation.*

Berücksichtigt man zusätzlich die Lage der Fermi-Niveaus von Substrat und dem abgeschlossenen  $ZnO$ -Film, so kann man eine Abschätzung über die zu erwartende Bandverbiegung treffen. Abbildung 6.25 zeigt, dass die Lage der Fermi-Niveaus beider Materialien bezüglich des Vakuumniveaus identisch ist. Dies wurde über die Messung der Austrittsarbeit und des Valenzbandmaximums von Substrat und  $ZnO$ -Schicht ermittelt. Die Größe der Bandverbiegung ist durch die Anpassung der Fermi-Niveaus bestimmt. Demzufolge würde man für die vorliegende Grenzfläche keine Bandverbiegung erwarten. Zieht man nun die ursprüngliche Oberflächenbandverbiegung des Substrates in Betracht, so ergäbe sich für ein Substrat in Flachbandsituation eine Differenz der Fermi-Niveaus von rund  $0.4\text{eV}$ . Die maximal zu erwartende Bandverbiegung für die  $6H\text{-SiC}(0001)/ZnO$ -Grenzfläche beträgt somit  $0.4\text{eV}$ . Aufgrund der in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 31 genannten Gründe ist zudem mit der Existenz eines Grenzflächendipols zu rechnen.

Um die Bandkantenanpassung experimentell zu bestimmen, wurde nach jedem in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Wachstumsschritt die Probe mittels Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Abbildung 6.26 fasst die XP-Spektren der Haupttrumpfniveaus von  $SiC$  und  $ZnO$  in Abhängigkeit der nominellen  $ZnO$ -Schichtdicke zusammen. Desweiteren wurde die Valenzbandemission mit UPS vermessen.

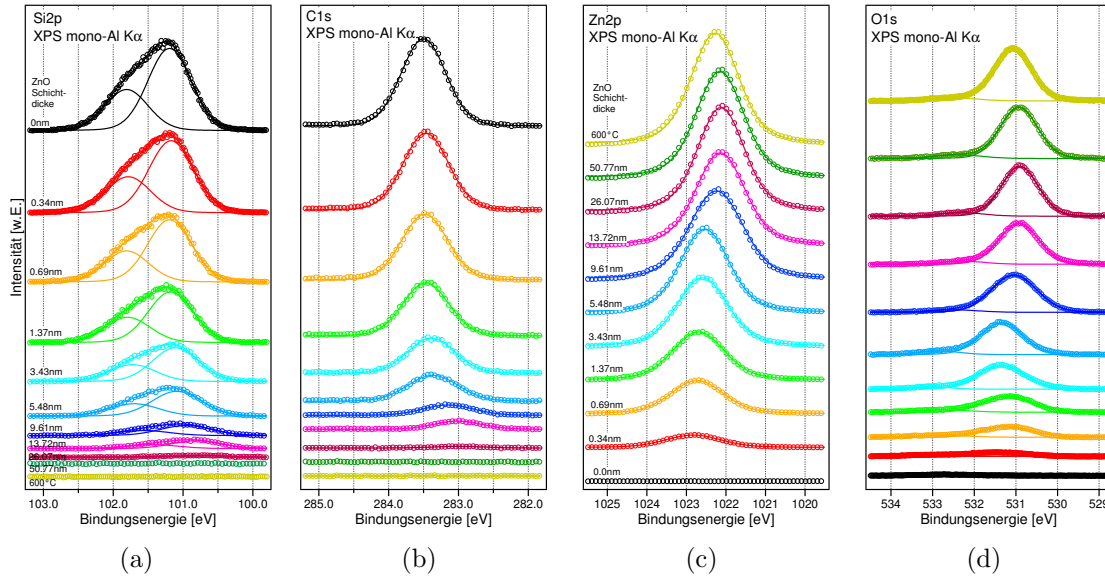


Abbildung 6.26: Photoelektronenspektren der ZnO/SiC-Grenzfläche in Abhängigkeit von der nominalen ZnO-Bedeckung: a) Si2p, b) C1s, c) Zn2p, d) O1s. Den Spektren eines Depositionsschrittes wurde jeweils die gleiche Farbe zugeordnet.

Die entsprechenden Spektren werden in Abbildung 6.27 gezeigt und offenbaren mehrere charakteristische Veränderungen. So ist schon nach dem ersten Depositionsschritt bei einer nominellen Bedeckung von  $0.34\text{ nm}$  eine deutliche Veränderung im Valenzbandspektrum zu beobachten. Die scharfe Emission des Substrates bei  $3.8\text{ eV}$  ist stark gedämpft und wird von einer breiten Struktur der sich ausbildenden  $O2p$ -Zustände überlagert. Gleichzeitig ist eine neue dominante Emission bei  $10.4\text{ eV}$  zu beobachten, die dem  $Zn3d$ -Niveau zugeordnet werden kann.

Im Verlauf der ZnO-Abscheidung prägen sich sowohl die  $O2p$ -Zustände als auch das  $Zn3d$ -Niveau weiter aus. Dabei ist die letzte wesentliche Veränderung des Spektrums nach dem vierten Depositionsschritt bei einer nominellen Schichtdicke von  $3.43\text{ nm}$  zu beobachten. Das ZnO-Valenzband scheint nun vollständig ausgebildet zu sein. In diesem Zusammenhang ist es interessant, sich die Aussage von Abbildung 6.22 zu vergegenwärtigen. Die Relaxation der heteroepitaktischen ZnO-Schicht in ihre unverspannte Gitterkonstante und die Ausbildung des für ZnO typischen Valenzbandes treten bei der gleichen nominellen Schichtdicke ein.

Eine Betrachtung der Halbwertsbreiten der XPS-Rumpfniveaus ist in Abbildung 6.28 gezeigt. Während sich die Halbwertsbreite der Substratmission nur wenig ändert, findet man bei den Emissionen der ZnO-Schicht mit steigender Schichtdicke einen Trend zu niedrigeren Halbwertsbreiten. Diese Beobachtung stützt ebenfalls die in Abschnitt 6.2.2 getroffenen Aussagen über das ZnO-Wachstum. Mit zunehmender Schichtdicke, der Bildung einer geschlossenen Schicht und der Relaxation des ZnO-Gitters sollte die Halbwertsbreite kleiner werden, da die Anzahl



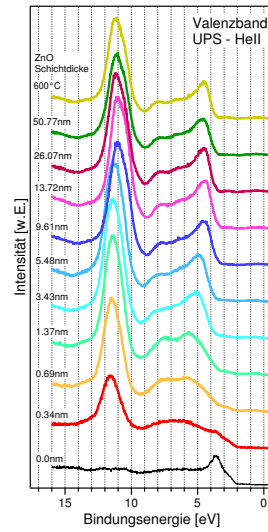


Abbildung 6.27: UV-Photoelektronenspektren der  $ZnO/SiC$ -Grenzfläche in Abhängigkeit von der nominalen  $ZnO$ -Bedeckung. Die Farbko-  
dierung entspricht derjenigen aus Abbildung 6.26.

der Defekte im Material ebenfalls zurückgeht. Besonders deutlich ist dieser Effekt an der Halbwertsbreite der zweiten Sauerstoffkomponente zu beobachten. Diese in Abschnitt 6.1.3 diskutierte Komponente ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen  $O_2^{\pm}$ -Defekt und eine Hydroxidkomponente zurückzuführen. Nach dem vierten Depositionsschritt, also nach Relaxation des  $ZnO$ -Gitters, fällt die Halbwertsbreite dieser Komponente um 0.5 eV. Dies deutet auf eine starke Homogenisierung der vorhandenen Defekte bezüglich ihrer energetischen Lage hin.

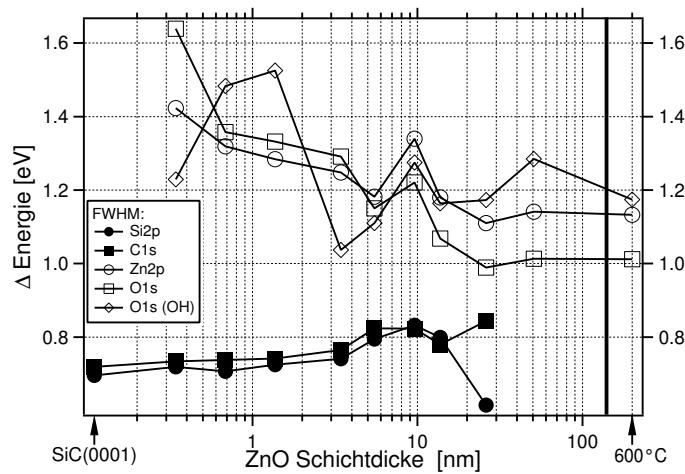


Abbildung 6.28: Halbwertsbreiten der XPS-Emissionslinien von  $ZnO$  auf  $SiC(0001)$  in Abhängigkeit von der nominalen  $ZnO$ -Bedeckung.



Eine Auswertung der Intensität der Photoelektronenspektren aus Abbildung 6.26 wurde bereits in Abschnitt 6.2.2 vorweggenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der Emission des Substrates in dem Maße fällt wie jene der *ZnO*-Schicht steigt. Aus der Lage und Anzahl der Photoemissionslinien lässt sich kein Hinweis auf eine Grenzflächenreaktion und Bildung anderer chemischer Spezies als Zinkoxid und Siliciumcarbid entnehmen. Jedoch weisen die Spektren sehr wohl eine gemeinsame Verschiebung der Bindungsenergie in Abhängigkeit von der *ZnO*-Schichtdicke auf. Diese Verschiebung ist auf eine Verbiegung der Bandkanten an der Grenzfläche zurückzuführen, welche im Folgenden diskutiert wird.

In Abbildung 6.29 sind die energetischen Positionen aller gemessenen Emissionsniveaus in Abhängigkeit von der *ZnO*-Schichtdicke beziehungsweise der Substratpräparation dargestellt. Im oberen Teil sind die Verschiebungen der XPS-Rumpfniveaus relativ zum Ausgangswert des eingeschleusten *SiC*-Substrats dargestellt. Die Werte für Zinkoxid beziehen sich auf den ersten Präparationsschritt. Zusätzlich wurden zum Vergleich die Verschiebungen des Valenzbandmaximums aus den UPS-Messungen mit HeI-Anregung eingetragen.

Der mittlere Teil zeigt die Bindungsenergien der Valenzbandmaxima aus den HeI-, HeII- und XP-Spektren. Das Valenzbandmaximum wurde dabei jeweils durch eine Linienanpassung des ersten Anstiegs im Valenzbandspektrum bestimmt. Die Stufe in den Graphen nach dem ersten Präparationsschritt zeigt den Übergang zwischen Substrat- und Schicht-Valenzbändern bei zunehmender Bedeckung. Aufgrund der geringeren Oberflächenempfindlichkeit der XPS- gegenüber der UPS-Methode fällt die Stufe in den XPS-Messungen nicht so abrupt aus.

Im unteren Teil der Abbildung sind die Verläufe der Ionisierungsenergie und der Austrittsarbeit aufgetragen. Hierbei ist zu bemerken, dass der Ionisierungsenergieverlauf im Gegensatz zu den Valenzbandmaxima- und Austrittsarbeitsskurven frei von Verschiebungen aufgrund der Bandverbiegung oder Oberflächenphotospannung ist. Er stellt den tatsächlichen Abstand des Valenzbandmaximums vom Vakuumniveau dar. Vergleicht man die gemessenen Werte der Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit der *ZnO*-Schicht mit denen von Moormann et al. [230, 231] und Jacobi et al. [232] an *ZnO*-Spaltflächen, so kann man davon ausgehen, dass die auf *SiC* abgeschiedene *ZnO*-Schicht eine *Zn*-Terminierung an der Oberfläche aufweist. Für die Bandanpassung ist dies von Bedeutung, da eine *Zn*-Terminierung an der Oberfläche eine *O*-Terminierung in der Grenzschicht impliziert.

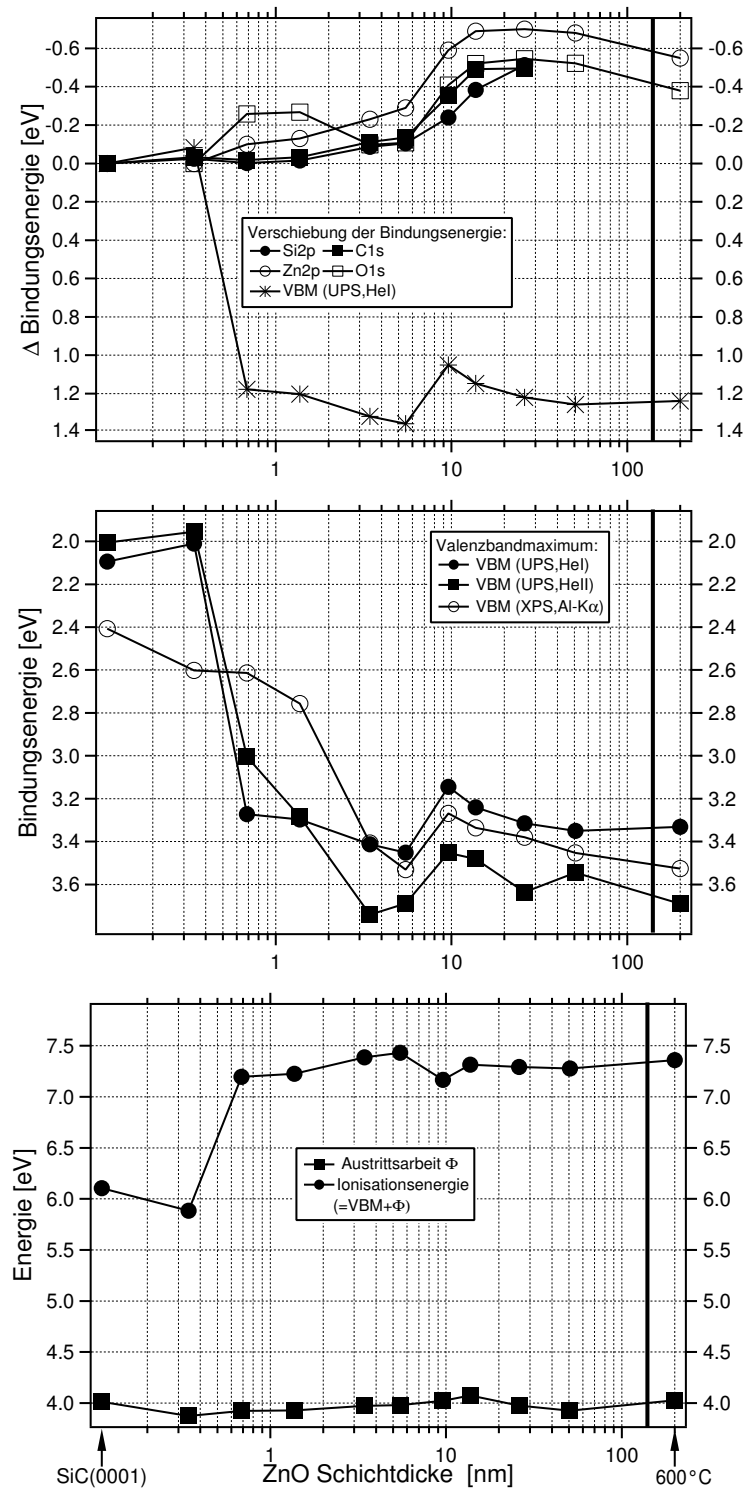


Abbildung 6.29:  $ZnO$  auf  $6H-SiC(0001)$ : Ergebnisse der PES-Messungen in Abhängigkeit von der  $ZnO$ -Schichtdicke. Oben: Bindungsverschiebung der Rumpfniveaus (XPS,  $AlK\alpha$ ) und des Valenzbandmaximums (UPS, HeI). Mitte: Übergang zwischen SiC- und ZnO-Valenzbandkante (UPS, HeI, HeII, XPS,  $AlK\alpha$ ). Unten: Austrittsarbeit- und Ionisierungsenergieverlauf (UPS, HeI).

Die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität erfolgt nach Gleichung (3.25) indem zuerst die Differenz der Valenzbandmaxima vor und nach dem Aufwachsen der Schicht gebildet werden:

$$E_{VBM}(6H-SiC) = 2.09eV + 0.4eV = 2.49eV \quad (6.9)$$

$$E_{VBM}(ZnO(50.8nm)) = 3.33eV \quad (6.10)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{VBM} = 3.33eV - 2.49eV = 0.84eV \quad . \quad (6.11)$$

Da die Bandanpassung bezüglich der energetischen Situation im Volumen bestimmt werden soll, muss das Valenzbandmaximum des *SiC*-Substrates um den Wert der Oberflächenbandverbiegung von 0.4eV korrigiert werden.

Nun werden die Bandverbiegungen bestimmt. Im Substrat kann die Bandverbiegung sowohl aus dem Verlauf des *Si2p*- als auch des *C1s*-Niveaus abgelesen werden. Relativ zum Ausgangswert verschiebt die Bindungsenergie beider Niveaus zu einem um 0.51eV niedrigeren Wert. Zusammen mit der eingangs erwähnten Oberflächenbandverbiegung des Substrates von  $-0.40eV$  kann damit die gesamte Verbiegung im *SiC* bestimmt werden. Gleichzeitig ist eine Verschiebung der Zink- und Sauerstoffemissionen zu beobachten, die der Verschiebung im Substrat sowohl im Betrag als auch in der Richtung äquivalent ist. Dies ist ein für dünne Schichten zu erwartendes Verhalten [233] und deutet darauf hin, dass in der aufwachsenden *ZnO*-Schicht keine zusätzliche Bandverbiegung vorliegt. Somit gilt für die Bandverbiegung im Substrat:

$$eV_b(SiC) = -0.40 - 0.51eV = -0.91eV \quad (6.12)$$

die nun zusammen mit  $\Delta E_{VBM}$  in Gleichung (3.25) eingesetzt werden kann. Es ergibt sich somit für die Valenzbanddiskontinuität:

$$\Delta E_V = 0.84eV - (-0.91eV) = \underline{1.75 \pm 0.1eV} \quad . \quad (6.13)$$

Jetzt kann die Leitungsbanddiskontinuität mit den bekannten Bandlücken  $E_g$  für *SiC* und *ZnO* aus Gleichung (3.26) berechnet werden:

$$\Delta E_L = 3.02eV + 1.75eV - 3.44 = \underline{1.33 \pm 0.1eV} \quad . \quad (6.14)$$

Als letztes kann nun das Grenzflächendipolpotential mit Gleichung (3.28) bestimmt werden. Als Ionisierungsenergie des *SiC*-Substrates beziehungsweise der *ZnO*-Schicht kann man aus der unteren Abbildung 6.29 die Werte 6.11eV beziehungsweise 7.36eV ablesen. Damit ergibt sich:

$$D = \frac{6.11 - 7.36 + 1.75}{e} = \underline{0.50 \pm 0.1V} \quad (6.15)$$

für das Dipolpotential.

Nun kann das Energiediagramm für die  $SiC$ - $ZnO$ -Grenzfläche erstellt werden. Abbildung 6.30 zeigt eine schematische Darstellung der experimentell bestimmten Bandkantenanpassung. Im Gegensatz zum primitiven Modell der Elektronenaffinitätsregel ergeben sich für die korrekten, experimentell bestimmten Banddiskontinuitäten Werte, die um rund  $0.5\text{eV}$  höher liegen. Diese zusätzliche Bandverbiegung ist auf einen strukturellen Dipol in der Grenzfläche zurückzuführen, dessen atomare Struktur jedoch noch nicht untersucht ist.

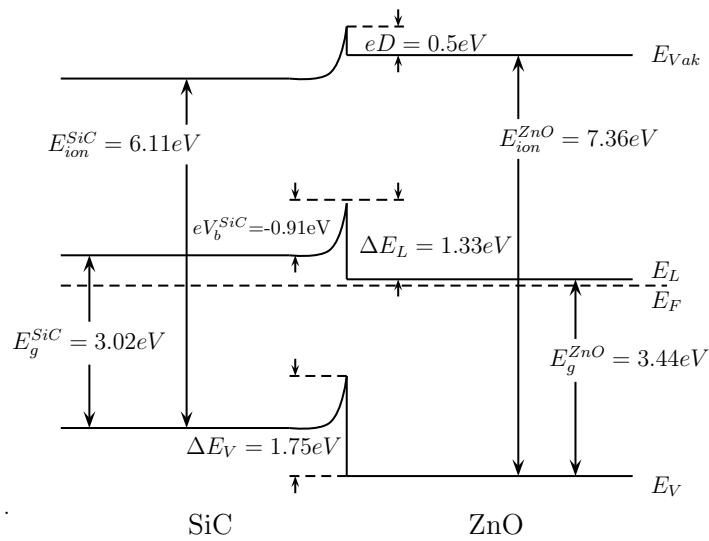


Abbildung 6.30: Schematische Darstellung der experimentellen Bandkantenanpassung der  $6H$ - $SiC(0001)$ - $ZnO$ -Grenzfläche.

Wie aber bereits erwähnt wurde, deuten die für die  $ZnO$ -Schicht gemessenen Werte der Austrittsarbeit und Ionisierungsenergie auf eine Zn-Terminierung an der Oberfläche hin. Dies impliziert aufgrund der Kristallstruktur des Zinkoxids entlang der  $[0001]$ -Richtung die Bildung einer Si-O-Bindung an der Grenzfläche. Berücksichtigt man zudem, dass die Elektronegativitäten von Silicium und Sauerstoff mit Werten von 1.9 beziehungsweise 3.44 deutlich über der von Zink (1.65) liegen, so würde man einen Ladungstransfer von der Zn-O-Bindung in Richtung Si-O-Bindung durchaus erwarten. Für den Dipol der Si-O-Zn-Grenzfläche ergäbe sich damit die in Abbildung 6.31a gezeigte Ladungsverteilung. Eine Umkehrung der Terminierung des Zinkoxids unter Bildung einer Si-Zn-O-Grenzfläche hätte auch eine Umkehrung des Grenzflächendipols zur Folge. Dies ist schematisch in Abbildung 6.31b gezeigt. Unter Beibehaltung aller sonstigen Materialparameter sollten für eine solche Grenzfläche die Banddiskontinuitäten wesentlich geringer ausfallen.

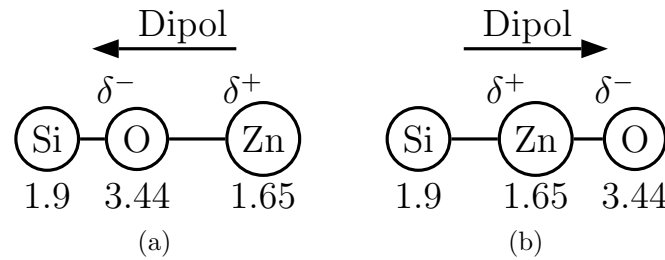


Abbildung 6.31: *Ladungsverteilung und Dipol der 6H-SiC(0001)-ZnO-Grenzfläche: a) Zn-terminierte Oberfläche, b) O-terminierte Oberfläche. Die Werte unter den Atomen kennzeichnen die Elektronegativität des betreffenden Elements nach Pauling.*

Da die Bandanpassung prinzipiell unabhängig von der Dotierung der verwendeten Materialien ist, können aus den vorliegenden Messungen Abschätzungen über die Bandanpassung eines p-SiC/n-ZnO-Heteroübergangs gemacht werden. Die hohen Banddiskontinuitäten stellen eine starke Barriere für Ladungsträger innerhalb der Grenzschicht dar. Dies würde den Wirkungsgrad einer p-SiC/n-ZnO-Diode wesentlich verringern. Die Barriere könnte jedoch durch die gezielte Manipulation des Grenzflächendipolpotentials verkleinert werden. Dies könnte zum Beispiel durch die Präparation einer Pufferschicht, die Verwendung einer kohlenstoffterminierten SiC-Oberfläche oder die generelle Optimierung der Wachstumsparameter geschehen. Ebenso stellt die oben vorgeschlagene Si-Zn-O-Grenzfläche einen vielversprechenden Weg dar, das Grenzflächendipolpotential zu verringern.

## Zusammenfassung

Im vorangehenden Kapitel wurde das initiale MOMBE-Wachstum von Zinkoxid auf einer wasserstoffterminierten 6H-SiC(0001) Fläche untersucht. Es wurde gezeigt, dass ZnO auf diesem Substrat zu einem ausgeprägten Facettenwachstum neigt, dessen Folge die Ausprägung einer körnigen Oberflächenstruktur ist. Die Ursache dieses Verhaltens wurde einer Minimierung der Verspannung im Zinkoxidkristallgitter durch die Ausbildung neuer Oberfläche zugeschrieben.

Darüber hinaus wurde erstmals die Bandanpassung dieses Heterokontaktes in-situ mittels Photoemission bestimmt. Aufgrund eines strukturellen Dipols an der Grenzfläche sind die Banddiskontinuitäten in Leitungs- und Valenzband gegenüber dem Anderson-Modell stark erhöht. Die Bandanpassung ist somit nicht ohne weiteres für eine Anwendung geeignet. Es wurden jedoch verschiedene präparative Ansätze vorgeschlagen, um die Bandanpassung zu verbessern.

### 6.3 $ZnO$ AUF $CuInS_2(112)$

Der Verbindungshalbleiter Kupferindiumdisulfid ( $CuInS_2$ ) findet als Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen Anwendung. Aufgrund seines hohen Absorptionskoeffizienten von  $\alpha \approx 10^5 cm^{-1}$  reicht eine Schichtdicke von nur  $3\mu m$ , um den Großteil an Lichtquanten des Solarspektrums oberhalb der direkten Bandlücke von  $E_g = 1.53 eV$  zu absorbieren. Abbildung 6.32 zeigt schematisch den Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle auf  $CuInS_2$ -Basis. Dabei stellt  $CuInS_2$  den p-Halbleiter und Al-dotiertes  $ZnO$  den n-Halbleiter des Heterokontaktes dar. Um die elektronischen

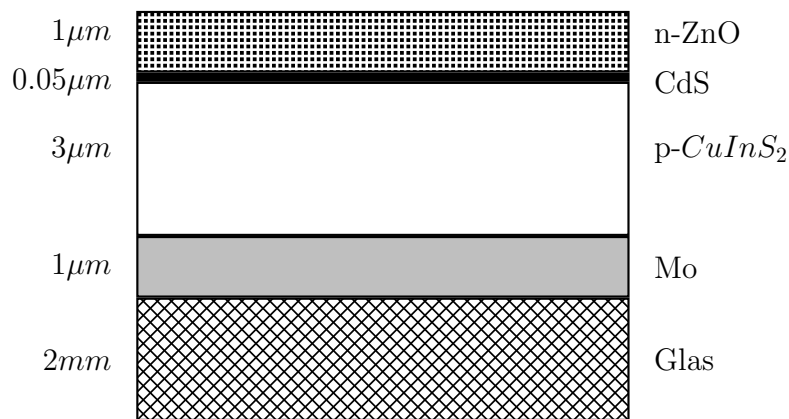


Abbildung 6.32: Schematischer Aufbau einer  $CuInS_2$ -Dünnschichtsolarzelle nach [234]. Auf einem Glassubstrat befinden sich ein Rückkontakt, eine Absorberschicht, eine Pufferschicht und der transparente  $ZnO$ -Frontkontakt.

Eigenschaften dieses Übergangs zu verbessern, wird eine sehr dünne ( $0.02\mu m$ ) Pufferschicht aus Cadmiumsulfid ( $CdS$ ) eingefügt. Aus diesem Umstand ergeben sich mehrere Probleme. Zum einen stellt Cadmium als Schwermetall ein toxisches Risiko sowohl bei der Präparation als auch bei der späteren Entsorgung der Solarzellen dar. Zum anderen wird die  $CdS$ -Pufferschicht mittels ex-situ, chemischer Badabscheidung präpariert, was den gesamten Herstellungsprozess der Solarzelle verkompliziert. Darüber hinaus verringert  $CdS$  die Transmission im blauen Bereich des Lichtspektrums und damit auch die Effizienz der Solarzelle. Die Herstellung effizienter, cadmiumfreier Solarzellen wäre daher ein wesentlicher Meilenstein in der Entwicklung der Dünnschichtphotovoltaik [235, 236].

Studien zur Grenzflächenmorphologie und elektronischen Struktur des direkten  $CuInS_2$ - $ZnO$ -Heterokontaktes findet man in der Fachliteratur nicht. Bisherige Untersuchungen berücksichtigen stets eine Pufferschicht zwischen den beiden Materia-

lien [237, 238]. Es existieren jedoch Arbeiten zur CuInSe<sub>2</sub>-ZnO-Grenzfläche [239], wobei CuInSe<sub>2</sub> ein dem Kupferindiumdisulfid ähnliches Material ist, das ebenfalls in Dünnschichtsolarzellen Verwendung findet. Jedoch diskutieren alle in der Literatur gefundenen Studien, unabhängig vom untersuchten Absorber, polykristallines Material.

Durch die Entwicklung einer in-situ Präparationsmethode zur Herstellung epitaktischer, einkristalliner CuInS<sub>2</sub>-Schichten [134, 240, 241] in der Arbeitsgruppe SE6 am Hahn-Meitner-Institut ist es nunmehr möglich, Kupferindiumdisulfid als Substratmaterial für die weitere Epitaxie einzusetzen. Dies erlaubt die Untersuchung idealer CuInS<sub>2</sub>-Grenzflächen unterschiedlicher Orientierung unter definierten Bedingungen. Aufgrund der großen technologischen und industriellen Bedeutung der CuInS<sub>2</sub>-ZnO-Grenzfläche wurde das folgende Experiment durchgeführt, in dem erstmals die elektronische Struktur und das initiale Wachstum der heteroepitaktischen CuInS<sub>2</sub>(112)-ZnO-Grenzfläche detailliert untersucht wird.

### 6.3.1 Substrat - Eigenschaften und Präparation

#### Kristallstruktur

Der Halbleiter CuInS<sub>2</sub> (CIS) gehört zur Klasse der ternären Ib-IIIa-VIa<sub>2</sub>-Verbindungen, die in der tetragonalen Chalkopyritstruktur mit der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  kristallisieren [242]. Abbildung 6.33 zeigt die Kristallstruktur des CIS-Volumengitters. Aus Abbildung 6.33b ist ersichtlich, dass die Atome der I. und III. Gruppe jeweils von vier Atomen der VI. Gruppe umgeben sind. Gleichzeitig haben die Atome der VI. Gruppe je zwei Atome der I. und III. Gruppe als nächste Nachbarn. Die Kristallstruktur des Chalkopyrits lässt sich darüber hinaus mit Hilfe der Grimm-Sommerfeld'schen Regel<sup>36</sup> aus der Zinkblendestruktur ableiten. Abbildung 6.34 verdeutlicht dieses Verfahren schematisch.

Die zu den ternären Ib-IIIa-VIa<sub>2</sub>-Verbindungen isoelektrisch analogen binären Verbindungen sind die IIb-VIa-Verbindungen wie Zinkoxid oder Zinksulfid. Der Begriff isoelektrisch bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Valenzelektronenkonfiguration der beteiligten Elemente.

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente im Chalkopyritgitter besitzen die I-III-VI<sub>2</sub>-Halbleiter, genau wie ihre II-VI-Analoga, kovalente Bindungen mit zum Teil ionischem Charakter. Daraus resultieren die Begriffe Kationenuntergitter und Anionenuntergitter für Bindungspartner mit geringerer bezie-

<sup>36</sup>Die Grimm-Sommerfeld'sche Regel besagt, dass die Zinkblende- und Wurtzitstruktur nur in solchen binären Verbindungen AB auftritt, deren Konstituenten A und B gleich weit von der Gruppe IVa im Periodensystem entfernt sind [243].

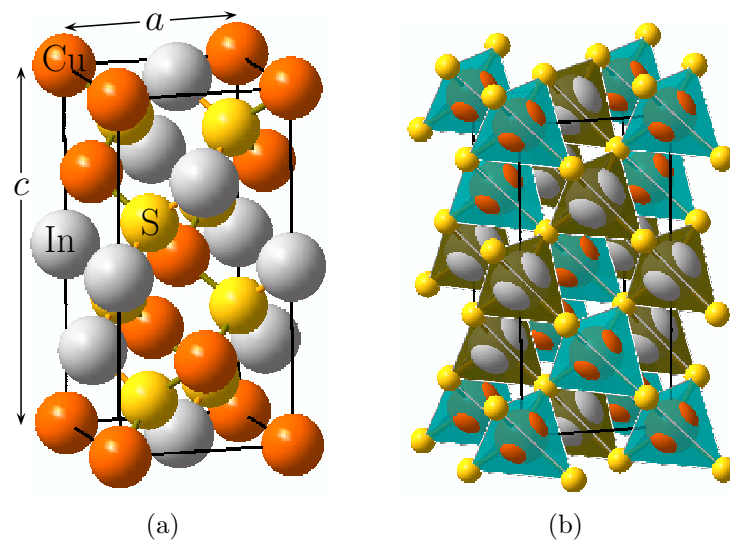


Abbildung 6.33: Kristallstruktur des Chalkopyrits  $CuInS_2$ : a) tetragonale Einheitszelle im Kugel-Stab-Modell, b) Visualisierung der Koordinationstetraeder, an deren Eckpunkten jeweils ein Schwefel-Anion sitzt.

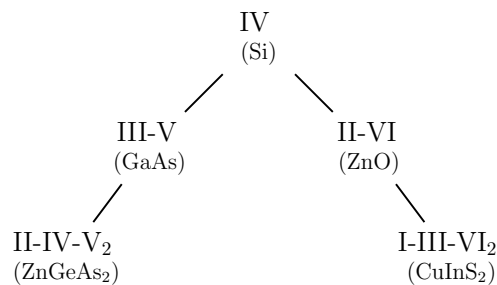


Abbildung 6.34: Bildung der ternären Verbindungshalbleiter aus ihren binären Analoga [134]. Die Verbindungen in den Klammern stellen typische Vertreter der verschiedenen Klassen dar.

hungsweise höherer Elektronendichte. Für  $CuInS_2$  bedeutet dies, dass das Kationenuntergitter aus Cu- und In-Atomen gebildet wird, und das Anionenuntergitter aus S-Atomen besteht. Die unterschiedlichen Elektronegativitäten und die regelmäßige Anordnung der beteiligten Elemente haben zudem eine Auswirkung auf die Kristallstruktur und die elektronischen Eigenschaften des Materials. So führt die spezielle Ordnung des Kationenuntergitters zum Beispiel dazu, dass die Elementarzelle des Chalkopyrits in  $c$ -Richtung doppelt so groß ist wie die der Zinkblendestruktur. Aufgrund der prinzipiellen Vertauschbarkeit der Cu- und In-Atome im Kationenuntergitter ist auch die Ausbildung verschiedener kristalliner Polytypen möglich [244–246]. Darüber hinaus führen die unterschiedlich starken Bindungen von Kupfer und Indium zum Schwefel zu einer Verzerrung des Gitters entlang der  $c$ -Achse [240].



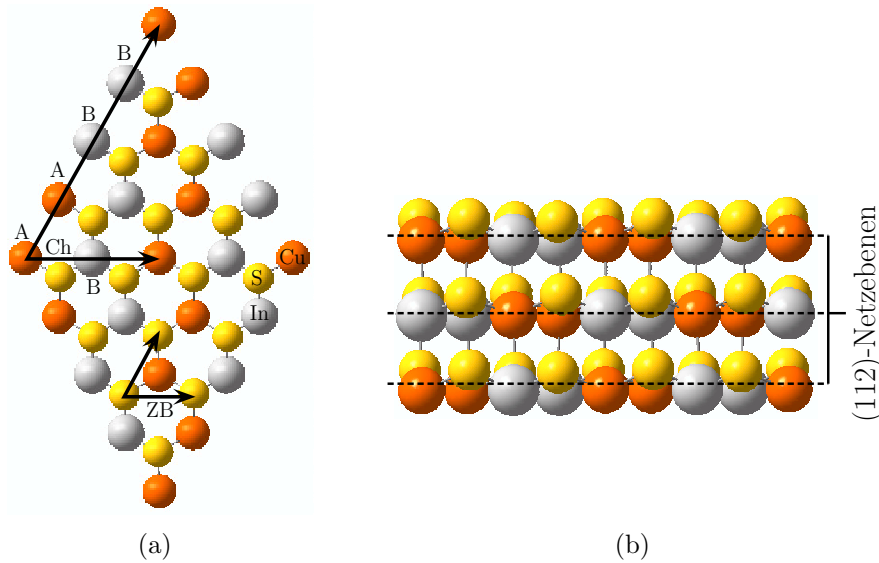


Abbildung 6.35:  $CuInS_2(112)$  Oberfläche: a) Aufsicht der (112)-Fläche mit den Gittervektoren des Kationen- und Anionenuntergitters, die der Chalkopyrit- (Ch) bzw. Zinkblendestruktur (ZB) zuzuweisen sind. b) Seitenansicht der (112) Fläche.

Die in dieser Arbeit als Substrat verwendete  $CuInS_2$ -Fläche weist eine (112)-Orientierung auf. Die Oberfläche entspricht einem Schnitt entlang der Raumdiagonalen der Einheitszelle. Abbildung 6.35b zeigt eine Seitenansicht der (112)-Chalkopyrit-Oberfläche. Wie hieraus zu erkennen ist, weist diese Oberfläche eine schichtartige Struktur von sich abwechselnden Anionen- und Kationenlagen auf. Ähnlich dem in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Aufbau des Zinkoxids entlang der  $[0001]$ -Richtung weist auch der  $CuInS_2$ -Kristall entlang seiner  $[112]$ -Richtung eine ausgewiesene Doppellagenstruktur auf. Dabei ist der Intralagenabstand, also der Abstand zwischen Anionen und Kationen einer Doppellage, kleiner als  $1\text{\AA}$ . Der Interlagenabstand zwischen zwei benachbarten Doppellagen ist hingegen größer als  $2\text{\AA}$ . Dieser große Interlagenabstand mit wenigen Interlagen-Bindungen kennzeichnet die (112)-Fläche als Hauptspaltfläche von Chalkopyrit [247, 248].

Abbildung 6.35a zeigt eine Aufsicht der schwefelterminierte  $CuInS_2(112)$ -Fläche. Die unterschiedliche Symmetrie des Kationen- und Anionenuntergitters ist hierbei sehr gut zu erkennen. Das Kationenuntergitter wird durch eine AB-Abfolge und eine zu dieser Richtung um  $60^\circ$  gedrehten AABB-Abfolge der unterschiedlichen Kationenelemente charakterisiert. Diese Ordnung bestimmt die Gittervektoren der (112)-Oberfläche des Chalkopyrits. Aus der Ordnung des Anionenuntergitters lassen sich hingegen die Gittervektoren der verwandten Zinkblendestruktur bestimmen. Tabelle 6.8 fasst die wesentlichen strukturellen Kenngrößen von  $CuInS_2$  zusammen.

Bezogen auf die Oberflächenmasche der  $ZnO(0001)$ -Fläche ergeben sich damit Flächen- gitterfehlpassungen von  $f \approx 20.6\%$  und  $f \approx 23.1\%$  für das Kationen- beziehungs- weise das Anionenuntergitter des  $CuInS_2$ .

Tabelle 6.8: *Strukturdaten von  $CuInS_2$  nach [134, 242]. In der rechten Tabel- lenhälfte steht Zb für die Zinkblende- und Ch für die Chalkopyritstruk- tur der jeweiligen Untergitter. Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Gitterparameter des Volumenkristalls bezieht sich der zweite Wert auf die c-Achse.*

Eigenschaft	Wert	Gitterkonstante	Wert[nm]
Kristallstruktur	Chalkopyrit	Volumen	0.553/1.102
Raumgruppe	$I\bar{4}2d$	(112)-Zb [nm]	1.568/0.781
th. Ausdehnung [ $K^{-1}$ ]	$(11.4/9.3) \cdot 10^{-6}$	(112)-Ch [nm]	$\approx 0.40$

## Elektronische Struktur

Als ternärer Halbleiter besitzt  $CuInS_2$  eine direkte Bandlücke von  $E_g = 1.53eV$  [242]. Dieser Wert ist im Vergleich zur Bandlücke der binären, analogen Mischver- bindung  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  mit  $E_g = 3.17eV$  [249] etwa um die Hälfte kleiner. Als Grund für diesen relativ großen Unterschied wurde von Shay et al. der zusätzliche Einfluss der Cu3d-Zustände genannt. Diese hybridisieren zusammen mit den p-Zuständen des Chalkogens und führen so zu einer Anhebung der obersten Valenzbandzustände und damit zu einer Verringerung der fundamentalen Bandlücke [250].

Theoretische Arbeiten von Jaffe und Zunger [251] geben einen Aufschluss über die elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte von Chalkopyrit. Die Ergebnisse dieser Rechnungen bestätigen zum ersten Mal die Existenz eines direkten Übergangs am  $\Gamma$ -Punkt. Die theoretisch ermittelten Werte der Bandlücken  $E_g$  entsprechen je- doch nicht den gemessenen Werten und weisen eine Diskrepanz von bis zu 1.8eV auf.

Aus XPS-Messungen der Cu2p- und In3d-Rumpfniveaus kann geschlossen wer- den, dass die Cu-Atome eher als monovalente Kationen in der Valenzelektronenkon- figuration  $3d^{10}4s^0$  und die In-Atome als trivalente Kationen in der Konfiguration  $5s^05p^0$  vorliegen [251]. Unter der Annahme, dass Schwefel die Oxidationsstufe 2- besitzt, gilt die Summenformel  $Cu^{1+}In^{3+}S_2^{2-}$ .

Neuere ab-initio Bandstrukturrechnungen an  $CuInS_2$  von Yamamoto et al. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie verwenden die ASW-Methode zur Lösung der effektiven Einteilchengleichung und ergeben präzisere Daten zur Valenzbandstruk-

tur [252,253]. Abbildung 6.36 zeigt die Elektronenzustandsdichte des oberen Valenzbandes von CuInS<sub>2</sub>. Es lassen sich fünf Bereiche erkennen, die folgenden Zuständen zugeordnet werden können:

- A.) antibindende Cu3d–S3p-Zustände mit einem höheren Cu3d-Anteil
- B.) nichtbindende Cu3d-Zustände
- C.) bindende Cu3d–S3p-Zustände mit einem höheren S3p-Anteil
- D.) bindende In5s–S3p-Zustände
- E.) S3s-Zustände.

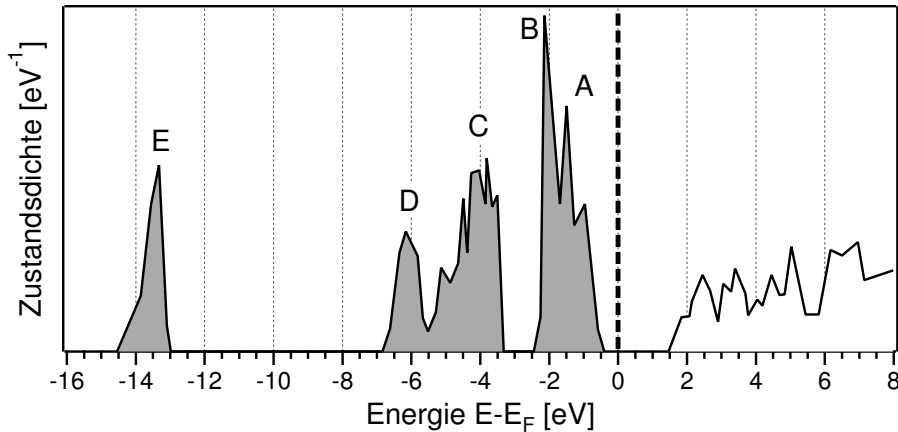


Abbildung 6.36: Theoretisch berechnete Zustandsdichte von CuInS<sub>2</sub> nach [252] im Bereich des Valenzbandmaximums.

Diese Strukturen stimmen relativ gut mit den von Neumann [254] berechneten Zustandsdichten und den von Braun [255] und Scheer [256] an polykristallinen CuInS<sub>2</sub>-Schichten gemessenen UPS-Spektren überein. Eine sehr detaillierte Diskussion der Bandstruktur von CuInS<sub>2</sub> sowie experimentelle Bandstrukturmessungen mittels winkelaufgelöster Photoemission liefert die Arbeit von Lehmann [240].

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, besitzt CuInS<sub>2</sub> mit  $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  im Energiebereich oberhalb der Bandlücke einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten [257]. Jaffe und Zunger führen dies zum einen auf die direkte Bandlücke zurück, die Interbandübergänge ohne Phononenbeteiligung zulässt. Zum anderen wird die Dominanz intraatomarer Übergänge von S3p-Elektronen aus dem oberen Valenzband in das untere Leitungsband herangeführt. Die Wellenfunktionen der S3p-artigen Bänder haben im Anfangs- und Endzustand einen starken Überlapp, was wiederum zu einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit führt [251].

## Präparation

Die Präparation des  $CuInS_2$ -Substrates erfolgte, wie auch die Abscheidung der  $ZnO$ -Schichten, in einer eigens dafür vorgesehenen UHV-Kammer des Integrierten Systems<sup>37</sup> für Oberflächenanalytik am Hahn-Meitner Institut in Berlin. Die  $CuInS_2$ -Schicht wurde dabei epitaktisch auf einer schwefelterminierten GaAs(111)B-Oberfläche mittels GSMBE<sup>38</sup> abgeschieden. GSMBE ist ein der MOMBE verwandtes Abscheideverfahren, bei dem jedoch nicht notwendigerweise metallorganische Precursoren zum Einsatz kommen müssen. Darüber hinaus kann der Einsatz herkömmlicher Effusionsquellen und gasförmiger Precursoren kombiniert werden. Im vorliegenden Fall wurde Schwefel in Form von Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) als gasförmiger Precursor verwendet. Kupfer und Indium werden dem Wachstumsprozess über herkömmliche Effusionsquellen zur Verfügung gestellt. Auf einer GaAs(111)B-Fläche wächst  $CuInS_2$  in der (112)-Orientierung auf. Für eine detaillierte Beschreibung des Wachstumsprozesses sowie des Einflusses der verschiedenen Prozessparameter sei an dieser Stelle auf die Arbeit von Lehmann verwiesen [240].

Abbildung 6.37 zeigt ein Übersichtsspektrum einer  $CuInS_2$ -Schicht mit einer nominellen Dicke von rund  $40nm$ . Diese Schicht wurde als Substrat für die Abscheidung von  $ZnO$  verwendet. Im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit der XPS-Methode konnten keinerlei Kohlenstoffkontaminationen an der Oberfläche nachgewiesen werden. Bei einer Bindungsenergie von  $E_b = 1118.1eV$  ist eine schwache Emission zu erkennen, die dem Ga2p-Niveau zugeschrieben werden kann. Eine entsprechende Emission von Arsen ist jedoch nicht zu beobachten. Diese Tatsache lässt zwei Interpretationen zu. Zum einen könnte die Dicke der  $CuInS_2$ -Schicht an einigen Stellen der Probe wesentlich geringere Werte aufweisen als an anderen. Dies würde dazu führen, dass eine gedämpfte Emission des GaAs-Substrates beobachtet werden kann. Zum anderen wäre eine Interdiffusion von Gallium aus dem Substrat an die  $CuInS_2$ -Oberfläche denkbar. Aufgrund der niedrigen Präparationstemperaturen von  $T_S \approx 450^\circ C$  kann eine Interdiffusion aber weitgehend ausgeschlossen werden. Laut Jacobi et al. [258] tritt eine thermische Spaltung der Ga-As-Bindungen in Galliumarsenid erst bei Temperaturen oberhalb von  $550^\circ C$  auf.

---

<sup>37</sup>Siehe dazu Abbildung 5.1 auf Seite 55 dieser Arbeit.

<sup>38</sup>GSMBE: Gas Source Molecular Beam Epitaxy. Dabei handelt es sich um eine Unterart der Molekularstrahlepitaxie, bei der mindestens ein Element als gasförmiger Precursor dem Wachstumsprozess zugeführt wird.

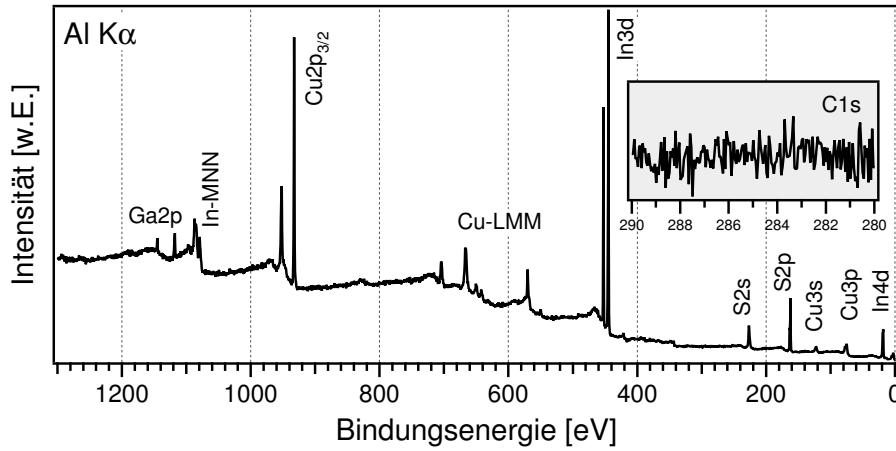


Abbildung 6.37: XP-Übersichtsspektrum von CuInS<sub>2</sub>(112). Die Teilabbildung zeigt ein Detailspektrum der C1s-Emission.

Detaillierte PES-Messungen der Hauptemissionslinien von CuInS<sub>2</sub> sind in Abbildung 6.38 zusammengefasst. Deren Auswertung bezüglich der Stöchiometrie deutet auf eine kupferreiche und gleichzeitig schwefelarme CuInS<sub>2</sub>-Schicht hin. Die Auger-Parameter betragen  $\alpha_{Cu} = 1848.9$  beziehungsweise  $\alpha_{In} = 852.3$ , wobei letzterer Wert auf eine stöchiometrisch gewachsene CuInS<sub>2</sub>-Schicht hindeutet [240]. Der Auger-Parameter von Kupfer liegt etwas unterhalb des Literaturwertes für stöchiometrisches CuInS<sub>2</sub>. Die in Abbildung 6.38d gezeigte Valenzbandemission weist die bereits erwähnten, für CuInS<sub>2</sub> typischen Zustände auf. Das Valenzbandmaximum wurde zu  $E_{VBM}^{CIS} = 0.84\text{eV}$  bestimmt und liegt damit nah der halben Bandlücke, wie es bei stöchiometrischem Wachstum zu erwarten ist [240]. Diese Beobachtungen stützen die These, dass die oben erwähnte Ga2p-Emission tatsächlich vom Substrat und nicht von einer CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>-Schicht stammt. Auch die gemessene Austrittsarbeit von  $\Phi = 5.06\text{eV}$  stimmt gut mit Werten aus der Literatur überein [134, 240].

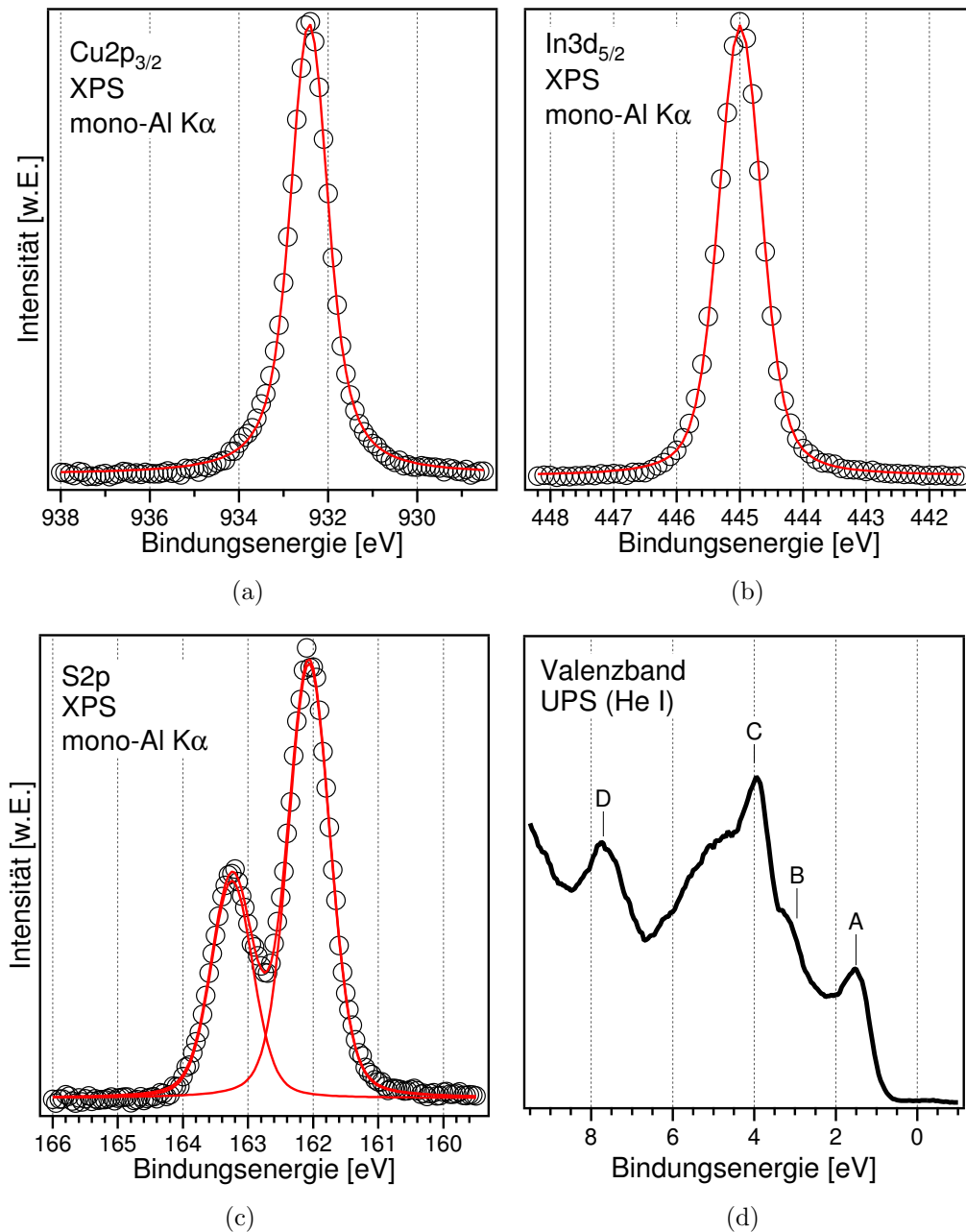


Abbildung 6.38: Detailspektren von  $CuInS_2(112)$ : a)  $Cu2p$ , b)  $In3d$ , c)  $S2p$ , d) Valenzband (HeI). Die Deklaration der Zustände A-D entspricht derjenigen auf Seite 111 [252].

6.3.2 Bandanpassung der ZnO/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche

Die nach der Elektronenaffinitätsregel in erster Näherung zu erwartende Bandanpassung des Systems *CuInS<sub>2</sub>-ZnO* wird in Abbildung 6.39 schematisch dargestellt. Die Materialien weisen bezüglich ihrer Bandlücken als auch der gemessenen Ionisierungsenergien große Unterschiede auf. So ist die Bandlücke des Zinkoxids mehr als doppelt so groß wie die des Kupferindiumdisulfids ( $\Delta E_g = 1.91\text{eV}$ ). Die Differenz der Ionisierungsenergien beträgt  $\Delta E_{ion} = 1.34\text{eV}$ . Die zu erwartenden Diskontinuitäten ergeben sich nach der Elektronenaffinitätsregel zu  $\Delta E_V = 1.34\text{eV}$  und  $\Delta E_L = -0.57\text{eV}$ . Unter Berücksichtigung der Lage der Fermi-Niveaus von Substrat und der fertigen ZnO-Schicht lässt sich die zu erwartende Bandverbiegung abschätzen. Aus Abbildung 6.39 kann man ersehen, dass die Fermi-Niveaus von Substrat und ZnO-Schicht bezüglich des Vakuumniveaus eine Differenz von  $\Delta E_F = 1.14\text{eV}$  aufweisen. Da nach der EAR die Größe der Bandverbiegung allein durch die Anpassung der Fermi-Niveaus bestimmt ist, würde man für die vorliegende Grenzfläche eine maximale Bandverbiegung von  $1.14\text{eV}$  erwarten.

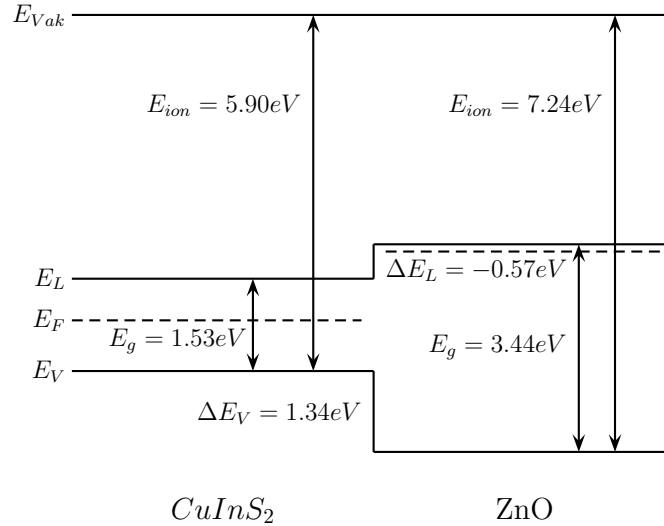


Abbildung 6.39: Theoretische Bandkantenanpassung zwischen *CuInS<sub>2</sub>* und *ZnO* im Rahmen der Elektronenaffinitätsregel (EAR). Das Vakuumniveau dient als Referenzniveau.

Die experimentelle Bestimmung der Bandanpassung erfolgte durch schrittweises Wachsen von *ZnO* auf dem *CuInS<sub>2</sub>*-Substrat. Der genaue Ablauf der *ZnO*-Präparation wird im anschließenden Abschnitt 6.3.3 beschrieben. Nach jedem Wachstumschritt wurde die Probe mittels Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Abbildung 6.41 fasst die XP-Spektren der Haupttrumpfniveaus sowie der Valenzbande-

mission von  $CuInS_2$  und  $ZnO$  in Abhängigkeit der nominellen  $ZnO$ -Schichtdicke zusammen. Die in Abbildung 6.41f dargestellte Messung des valenzbandnahen Bereiches liefert hierbei einen besonders guten Eindruck von der Bildung der Grenzfläche, da hier neben den Valenzbandzuständen sowohl die In4d-Emission des Substrates als auch die Zn3d-Emission der  $ZnO$ -Schicht zu sehen sind.

Während die in Abbildung 6.41a-c gezeigten Emissionen des  $CuInS_2$ -Substrates keine auffälligen Veränderungen vorweisen, zeigen die Emissionen der aufwachsenden  $ZnO$ -Schicht ein ungewöhnliches Verhalten. Zunächst fällt auf, dass für die ersten vier Depositionsschritte kein Sauerstoff in Form einer O1s-Emission an der Grenzfläche nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig ist ein relativ geringer Anstieg in der Zn2p-Emission zu beobachten. Ab dem fünften Depositionsschritt ist im O1s-Spektrum eine deutliche Emission zu erkennen, die mit jedem weiteren Depositionsschritt stetig zunimmt. Auch die Zn2p-Emission zeigt ab dem fünften Depositionsschritt eine deutliche Zunahme in der Intensität und eine ebenfalls stetige Zunahme mit jedem weiteren Depositionsschritt.

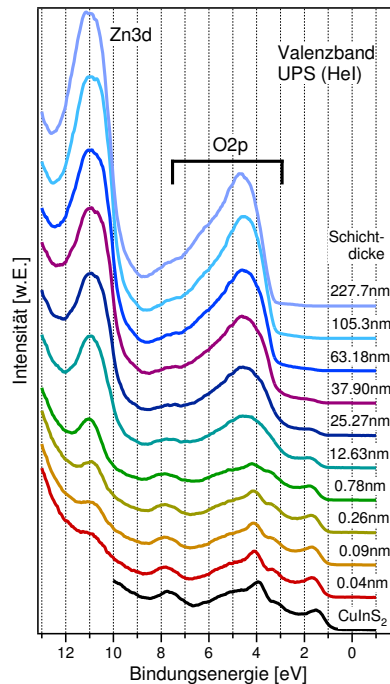


Abbildung 6.40: UPS-Valenzbandemission (HeI) der  $ZnO/CuInS_2(112)$  Grenzfläche in Abhängigkeit von der nominalen  $ZnO$ -Bedeckung. Die farbliche Kodierung der Linien entspricht derjenigen aus Abbildung 6.41.



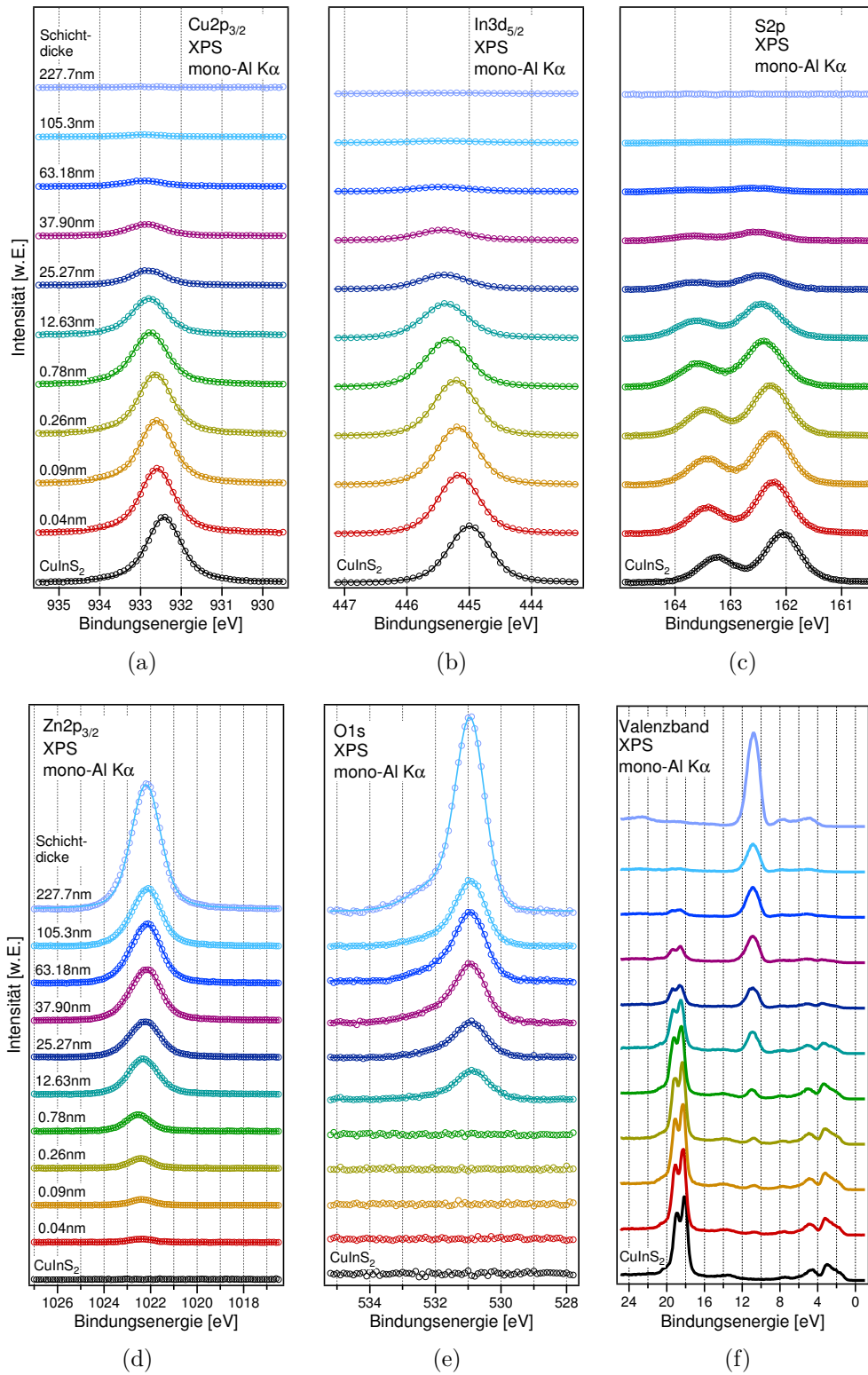


Abbildung 6.41: Photoelektronenspektren der ZnO/CuInS<sub>2</sub>(112) Grenzfläche in Abhängigkeit von der nominalen ZnO-Bedeckung: a) Cu2p, b) In3d, c) S2p, d) Zn2p, e) O1s, f) Valenzband (XPS Al-Kα). Den Spektren eines Depositionsschrittes wurde jeweils die gleiche Farbe zugeordnet.

Die in Abbildung 6.40 gezeigten UPS-Valenzbandspektren unterstützen die zuvor getroffenen Aussagen. Auch hier ist für die ersten vier Depositionsschritte neben der Ausbildung einer schwachen  $\text{Zn}3d$ -Emission bei 11eV keine wesentliche Änderung in der Valenzbandemission zu beobachten. Insbesondere die ansonsten dominierende Emission der  $O2p$ -Bänder ist erst nach dem fünften Depositionsschritt erkennbar. Erst nach dem achten Depositionsschritt, bei einer nominellen  $\text{ZnO}$ -Schichtdicke von  $67.65\text{nm}$ , hat sich das  $\text{ZnO}$ -Valenzband vollständig ausgebildet und keine Strukturen des Substrates sind sichtbar.

Als erste Interpretation und Arbeitshypothese der oben genannten Beobachtungen wird von nun an von einem zweistufigen Wachstumsprozess unter intrinsischer Ausbildung einer zinkhaltigen Pufferschicht ausgegangen. Im ersten Schritt dieses Prozesses bildet sich eine zinkhaltige, sauerstofflose Grenzschrift. Im zweiten Schritt folgt dann das  $\text{ZnO}$ -Wachstum. Ein besseres Verständnis von der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Situation an der Grenzfläche liefert die genaue Auswertung der Photoemissionsspektren hinsichtlich der absoluten und relativen Bindungsenergien. In Abbildung 6.42 sind die energetischen Positionen aller gemessenen Emissionsniveaus in Abhängigkeit von der nominellen  $\text{ZnO}$ -Schichtdicke dargestellt.

Im oberen Teil sind die Verschiebungen der XPS-Rumpfniveaus relativ zum Ausgangswert des  $\text{CuInS}_2$ -Substrates dargestellt. Die Werte für Zink beziehungsweise Sauerstoff beziehen sich auf den ersten beziehungsweise fünften Präparationsschritt. Zusätzlich wurde zum Vergleich die Verschiebung des Valenzbandmaximums aus den UPS-Messungen mit HeI-Anregung eingetragen. Die reine Betrachtung der Bindungsenergien liefert hier jedoch keine Aussage über die Beschaffenheit der Grenzschrift. Zum einen weist das  $\text{Zn}2p$ -Niveau meist nur eine kleine Bandbreite der chemischen Verschiebung auf, was die zweifelsfreie Bestimmung einer chemischen Verbindung erschwert. Zum anderen bewirkt das Auftreten einer Bandverbiegung im Substrat auch eine zusätzliche Verschiebung des  $\text{Zn}2p$ -Niveaus, die einer chemischen Verschiebung überlagert wäre.

Daher wurden im mittleren Teil der Abbildung 6.42 die Auger-Parameter von Kupfer, Indium, Zink und Sauerstoff in Abhängigkeit von der nominellen  $\text{ZnO}$ -Schichtdicke aufgetragen. Während die Auger-Parameter des Substrates für die Dauer des Experimentes fast konstant bleiben, lässt sich für die Auger-Parameter von Zink und Sauerstoff eine deutliche Veränderung beobachten. Dabei weist der Auger-Parameter für Zink für die Dauer vom ersten bis zum vierten Präparationsschritt einen Wert von  $a_{\text{Zn}} \approx 2011.32$  auf. Nach dem fünften Präparationsschritt sinkt die-

ser Wert um etwa 0.65. Dieser Trend setzt sich fort bis am Ende der Präparation ein Wert von  $a_{Zn} \approx 2009.88$  erreicht wird. Diese recht große Differenz von  $\Delta a = 1.43$  weist eindeutig auf eine Veränderung der chemischen Umgebung der Zinkatome an der Grenzfläche im Laufe der Präparation hin. Eine Betrachtung der Halbwertsbreiten aus der Linienanpassung der XP-Spektren, wie sie in Abbildung 6.43 gezeigt wird, verstärkt dieses Argument. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit einsetzendem *ZnO*-Wachstum eine Verbreiterung der Zn2p-Emission um 0.2eV eintritt. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung des *CuInS<sub>2</sub>*-Substrates liegt die Vermutung nahe, dass die Grenzschicht aus Zinksulfid (*ZnS*) besteht. Die absoluten Werte der Auger-Parameter lassen sich zudem sehr gut mit Werten aus der Literatur [175] für Zinksulfid beziehungsweise Zinkoxid vergleichen. Tabelle 6.9 stellt die gemessenen und Literaturwerte der Auger-Parameter vergleichend gegenüber. Die in der ersten Phase des Wachstums gebildete Grenzschicht wird somit als Zinksulfid identifiziert.

Tabelle 6.9: *Vergleich der gemessenen Auger-Parameter mit Literaturangaben für Zinkoxid und Zinksulfid.*

Auger-Parameter	<i>ZnS</i>	<i>ZnO</i>
<i>Zn2p<sub>3/2</sub></i> <i>L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub></i> gemessen	2011.32	2009.88
<i>Zn2p<sub>3/2</sub></i> <i>L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub></i> nach [175, 259]	2011.3	2010.1
<i>O1s<sub>3/2</sub></i> <i>KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub></i> gemessen	/	1040.19
<i>O1s<sub>3/2</sub></i> <i>KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub></i> nach [175, 260]	/	1040.4

Im unteren Teil der Abbildung 6.42 sind die Verläufe der Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit aufgetragen. Auch hier tritt zunächst nur eine geringe Veränderung der Ausgangswerte ein. Erst nach dem fünften Depositionsschritt mit einsetzendem *ZnO*-Wachstum ist eine stetige Abnahme der Austrittsarbeit zu beobachten. Analog zur Argumentation aus Abschnitt 6.2.3 gelangt man über den Vergleich der Ionisierungsenergien des Zinkoxids mit Literaturwerten zu dem Schluss, dass die *ZnO*-Schicht an der Oberfläche eine Zink-Terminierung aufweist<sup>39</sup>.

<sup>39</sup>Natürlich gilt diese Aussage nur, falls die *ZnO*-Schicht epitaktisch mit einer [0001]-Vorzugsrichtung aufwächst. Wie sich jedoch im folgenden Abschnitt 6.3.3 zeigen wird, ist diese Bedingung erfüllt.

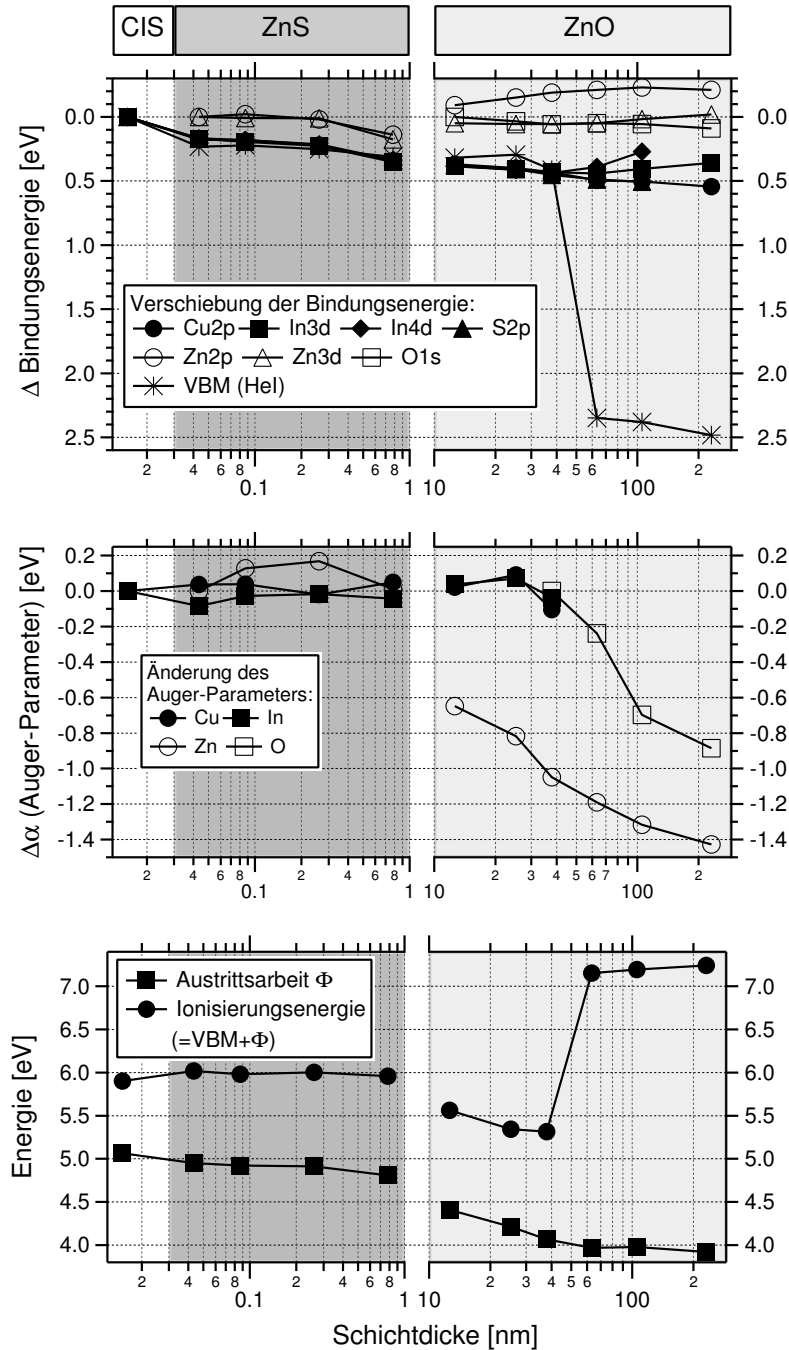


Abbildung 6.42:  $\text{ZnO}$  auf  $\text{CuInS}_2(112)$ : Ergebnisse der PES-Messungen in Abhängigkeit von der nominellen  $\text{ZnO}$ -Schichtdicke. Oben: Bindungsverschiebung der Rumpfniveaus (XPS,  $\text{AlK}\alpha$ ) und des Valenzbandmaximums (UPS, HeI). Mitte: Änderung der Augerparameter Unten: Austrittsarbeit- und Ionisierungsenergieverlauf (UPS, HeI).

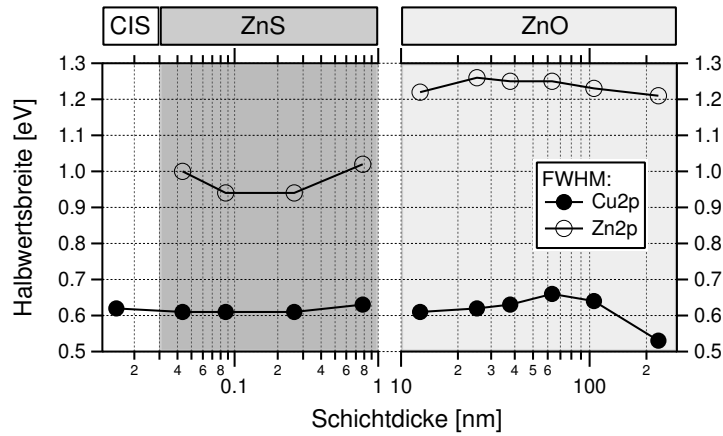


Abbildung 6.43: Halbwertsbreiten der XPS-Emissionslinien von *ZnO* auf *CuInS<sub>2</sub>*(112) in Abhängigkeit von der nominalen *ZnO*-Bedeckung.

Für die Bestimmung der Bandanpassung sind nunmehr zwei Grenzflächen zu berücksichtigen. Zum einen die *CuInS<sub>2</sub>*-*ZnS*-Grenzfläche und zum zweiten die *ZnS*-*ZnO*-Grenzfläche. Beide werden im Folgenden gesondert behandelt, bevor ein einheitliches Bild der Bandanpassung von *ZnO* auf *CuInS<sub>2</sub>*(112) entworfen wird.

Die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität erfolgt nach Gleichung (3.25), indem zuerst die Differenz der Valenzbandmaxima von *CuInS<sub>2</sub>* und der *ZnS*-Schicht gebildet werden:

$$E_{VBM}(CuInS_2) = 0.84eV \quad (6.16)$$

$$E_{VBM}(ZnS) = 1.15eV \quad (6.17)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{VBM} = 1.15eV - 0.84eV = 0.31eV \quad . \quad (6.18)$$

Nun werden die Bandverbiegungen bestimmt. Im Substrat kann die Bandverbiegung sowohl aus dem Verlauf des *Cu2p*-, *In3d*-, *In4d*- als auch des *S2p*-Niveaus abgelesen werden. Relativ zum Ausgangswert verschiebt sich die Bindungsenergie dieser Niveaus zu einem um 0.34eV höheren Wert. Gleichzeitig kann eine geringe Verschiebung des *Zn2p*-Niveaus bestimmt werden, die gegenüber dem Ausgangswert einen um 0.15eV höheren Wert der Bindungsenergie verursacht.

Aufgrund der geringen Schichtdicke des *ZnS* und dem relativ kleinen Betrag bleibt es jedoch spekulativ, ob diese Verschiebung tatsächlich einer Bandverbiegung zugeordnet werden kann. Da die Verschiebung des *Zn2p*-Niveaus in die gleiche Richtung wie die der Substratniveaus verläuft, wird sie nicht als Bandverbiegung der

$ZnS$ -Schicht identifiziert. Somit gilt für die Bandverbiegungen im Substrat:

$$eV_b(CuInS_2) = 0.34eV \quad (6.19)$$

die nun zusammen mit  $\Delta E_{VBM}$  in Gleichung (3.25) eingesetzt werden kann. Es ergibt sich somit für die Valenzbanddiskontinuität der  $CuInS_2$ - $ZnS$ -Grenzfläche:

$$\Delta E_{V1} = 0.31eV - (0.34eV) - (0.15eV) = \underline{-0.03 \pm 0.1eV} \quad . \quad (6.20)$$

Eine Bestimmung der Leitungsbanddiskontinuität nach Gleichung (3.26) ergibt für eine  $ZnS$ -Schichtdicke im Monolagenbereich keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse, da die Bandlücke einer solch dünnen Schicht unsicher ist. Es lässt sich jedoch das Grenzflächendipolpotential mittels Gleichung (3.28) bestimmen. Als Ionisierungsenergie des  $CuInS_2$ -Substrates beziehungsweise der  $ZnS$ -Schicht kann man aus der unteren Abbildung 6.42 die Werte 5.90eV beziehungsweise 5.96eV ablesen. Damit ergibt sich:

$$D_1 = \frac{5.9 - 5.96 + (-0.03)}{e} = \underline{-0.09 \pm 0.1V} \quad (6.21)$$

für das Dipolpotential der  $CuInS_2$ - $ZnS$ -Grenzfläche.

Für den zweiten Teil der Bandanpassung muss zunächst die Bandverbiegung in der  $ZnO$ -Schicht bestimmt werden. Hierbei liefern die Verschiebungen des O1s-, Zn2p- beziehungsweise Zn3d-Niveaus quantitativ und qualitativ unterschiedliche Aussagen. Da Zink jedoch in beiden Materialien vorkommt, kann dessen chemische Verschiebung die Interpretation erschweren. Zur Bestimmung der Bandverbiegung im Zinkoxid wurde daher das O1s-Niveau verwendet. Die beobachtete Verschiebung von  $\Delta E_b = 0.9eV$  entspricht aber gerade der im Substrat beobachteten Verschiebung über denselben Bereich. Daher ist keine zusätzliche Bandverbiegung im Zinkoxid zu beobachten und der Wert lautet:

$$eV_b(ZnO) = 0.00eV \quad . \quad (6.22)$$

Die Differenz der Valenzbandmaxima von  $ZnO$  und  $ZnS$ -Grenzschicht ergibt sich aus den gemessenen Werten wie folgt:

$$E_{VBM}(ZnS) = 1.15eV \quad (6.23)$$

$$E_{VBM}(ZnO) = 3.32eV \quad (6.24)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{VBM} = 3.32eV - 1.15eV = 2.17eV \quad . \quad (6.25)$$

Die Valenzbanddiskontinuität zwischen der ZnS-Grenzschicht und der ZnO-Schicht ergibt sich damit nach Gleichung (3.25) zu:

$$\Delta E_{V2} = 2.17\text{eV} - (0.00\text{eV}) = \underline{2.17 \pm 0.1\text{eV}} \quad . \quad (6.26)$$

Als letztes kann nun das Grenzflächendipolpotential mit Gleichung (3.28) bestimmt werden. Als Ionisierungsenergie der ZnO-Schicht kann aus der unteren Abbildung 6.42 ein Wert von  $E_{ion}^{ZnO} = 7.24\text{eV}$  abgelesen werden. Damit ergibt sich:

$$D_2 = \frac{5.96 - 7.24 + 2.17}{e} = \underline{0.89 \pm 0.1\text{V}} \quad (6.27)$$

für das Dipolpotential. Nun kann das vollständige Energiediagramm für die CuInS<sub>2</sub>-ZnO-Grenzfläche erstellt werden. In Abbildung 6.44 ist das Resultat der experimentell bestimmten Bandanpassung schematisch dargestellt.

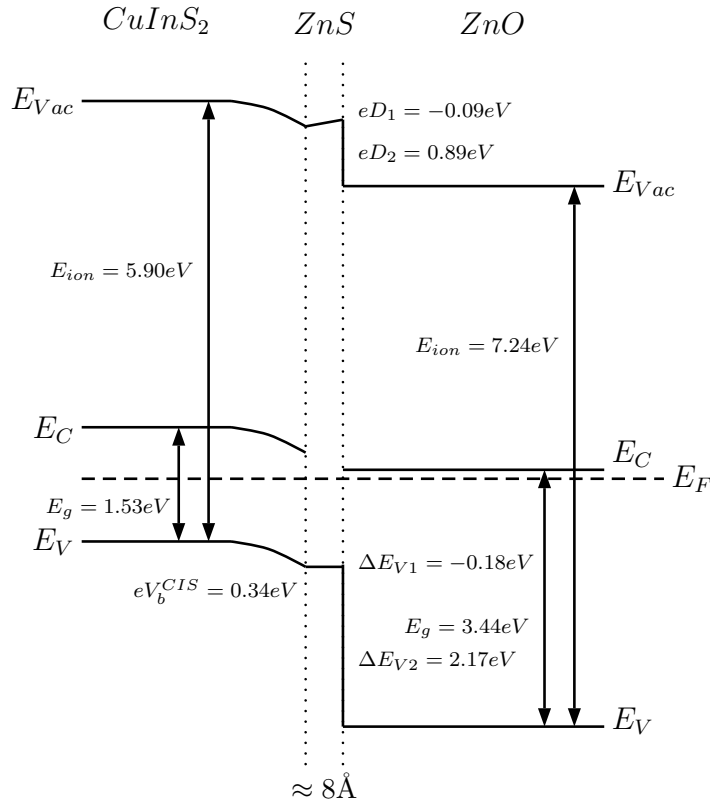


Abbildung 6.44: Schematische Darstellung der experimentellen Bandkantenanpassung der CuInS<sub>2</sub>-ZnO-Grenzfläche.

Die Tatsache, dass sich während des MOMBE-Wachstums intrinsisch eine ZnS-Pufferschicht bildet, verändert die Bandanpassung gegenüber dem einfachen Modell aus Abbildung 6.39 dahingehend, dass nun zwei Grenzflächen anstatt einer

zu berücksichtigen sind. Dabei zeigt lediglich die  $ZnS$ - $ZnO$ -Grenzfläche einen nennenswerten Oberflächendipol. Darüber hinaus ist eine eindeutige Bestimmung der Leitungsbanddiskontinuitäten aufgrund der unbestimmten Bandlücke einer wenige Monolagen dicken  $ZnS$ -Pufferschicht nicht möglich. Andererseits stellt eine so dünne Schicht keine große Barriere für Ladungsträger dar, denn sie kann leicht durchtunnelt werden. Schaut man sich unter diesem Standpunkt den Verlauf des Leitungsbandes innerhalb des  $CuInS_2$ - $ZnO$ -Heterokontaktes an, so kann man keine wesentliche Diskontinuität beobachten.

Dies stellt für die Effektivität einer Solarzelle auf  $CuInS_2$ -Basis eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem heutigen Stand der Technik dar [234]. Da die photogenerierten Elektronen die  $CuInS_2$ - $ZnO$ -Grenzfläche passieren müssen, um zum Photostrom beizutragen, ist ein geringer Leitungsbandversatz von entscheidender Bedeutung für einen hohen Wirkungsgrad der Solarzelle. Aufgrund der vorliegenden Messungen wurde gezeigt, dass eine für  $CuInS_2$ -Solarzellen günstige Bandanpassung zum  $ZnO$ -Frontkontakt in einem einstufigen Präparationsprozess ohne Verwendung zusätzlicher Pufferschichten erreicht werden kann.

### 6.3.3 Wachstum von $ZnO$ auf $CuInS_2$

Im vorherigen Abschnitt 6.3.2 wurde bereits erwähnt, dass das Zinkoxid in mehreren Schritten abgeschieden wurde. Neben einer Bestimmung der Bandkantenanpassung ermöglicht dieses Vorgehen auch eine Untersuchung des initiellen Wachstums von  $ZnO$  auf  $CuInS_2$ . Das in diesem Experiment gewählte Vorgehen gleicht demjenigen für das Wachstum von  $ZnO$  auf  $SiC$  aus Abschnitt 6.2.2. Nach jedem Depositionsschritt wurde die Probe mittels LEED und Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Um zwischen den Depositionsschritten vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde die Abscheidung stets nach dem gleichen Schema durchgeführt:

- 1.) Einschleusen des Substrates in die MOMBE-Kammer (siehe Abb. 5.1).
- 2.) 10min Aufwärmen des Substrates auf 450°C.
- 3.) Einregeln des Diethylzinkdrucks auf  $p_{DEZ} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ .
- 4.) Einregeln des Wasserdrucks auf  $p_{H_2O} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ .
- 5.) Start der Abscheidung durch Rotation des Manipulators in die den Quellen zugewandte Richtung.



- 6.) Abscheidung bei definierter Depositionszeit und einer Substrattemperatur von  $T_S = 450^\circ\text{C}$ . Die Abscheidung wurde durch eine Rotation des Manipulators in die von den Quellen abgewandte Richtung beendet.
- 7.) Schließen der Quellen.
- 8.) Ausschleusen der Probe.

Insgesamt wurden zehn Depositionsschritte durchgeführt, wobei die Dauer des kürzesten Schittes 5s und die des längsten 30min betrug. Nachdem im Photoelektronenspektrum keine Substratmission mehr beobachtet werden konnte, wurden keine weiteren Depositionsschritte durchgeführt.

Einen ersten Eindruck von der Art des *ZnO*-Schichtwachstums erhält man über die Auswertung der Intensität der XPS-Rumpfniveaus von Substrat und Deposit. Abbildung 6.45 zeigt die relative Entwicklung der Intensitäten der *Cu2p*-, *In3d*-, *S2p*- sowie *Zn2p*- und *O1s*-Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der nominellen *ZnO*-Schichtdicke. Um das Verhalten in der initiellen Wachstumsphase besser erkennen zu können, wurde die Abszisse logarithmisch skaliert. Die bereits in Abbildung 6.41 gefundene Abwesenheit von Sauerstoff bis zum vierten Depositionsschritt, ebenso wie die leichte Zunahme der Zn-Intensität, tritt auch hier deutlich zu Tage. Darüber hinaus lässt sich jedoch ein ungewöhnlicher Verlauf der Intensitäten des *CuInS<sub>2</sub>*-Substrats erkennen. Während die relative Intensität von Kupfer und Indium innerhalb der ersten vier Depositionsschritte stetig abnimmt, bleibt die Intensität des Schwefels unverändert und nimmt zwischenzeitlich sogar noch zu. Dies bedeutet, dass die sich bildende Oberflächenkomponente mit hoher Wahrscheinlichkeit Schwefel enthält. Neben der Auswertung der Auger-Parameter stellt diese Tatsache ein weiteres starkes Argument für die intrinsische Bildung einer *ZnS*-Schicht an der Oberfläche dar.

Nach dem fünften Depositionsschritt ist eine sprunghafte Zunahme in der Intensität der Zink- und Sauerstoffniveaus zu beobachten. Dies geht einher mit einer starken Abnahme aller Substratniveaus, einschließlich des Schwefels. In dieser zweiten Phase des Wachstums bildet sich Zinkoxid. Der Verlauf der Intensitäten deutet dabei auf ein Lagenwachstum nach Frank van der Merwe hin.

Da für dieses Experiment keine ex-situ Analytik zur Bestimmung der Schichtdicke zur Verfügung stand, wurde für die zweite Phase des Wachstums eine *ZnO*-Wachstumsrate von  $R_{ZnO} = 0.69 \text{ \AA/s} = 4.14 \text{ nm/min}$ , wie sie für das Wachstum auf *SiC* gefunden wurde, angenommen. Bei einer addierten Depositionsdauer, der Präparationsschritte fünf bis zehn, von 55min00s ergibt sich somit eine nominelle *ZnO*-

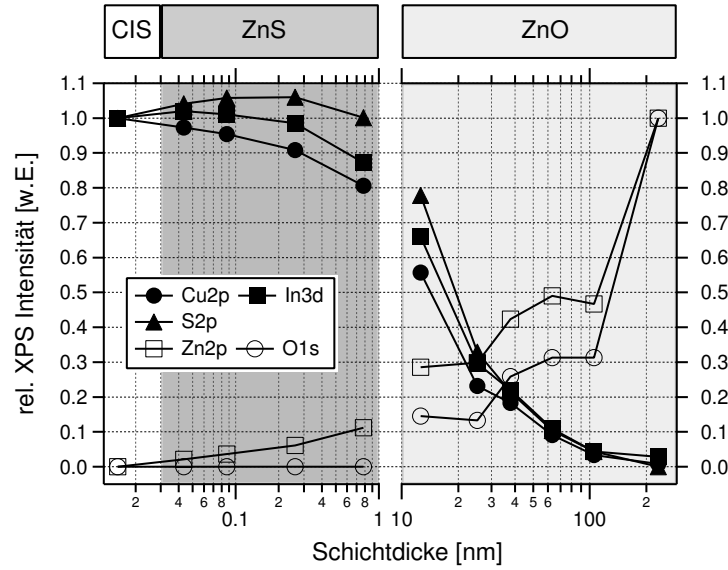


Abbildung 6.45: Normierte  $Cu2p$ -,  $In3d$ -,  $S2p$ - sowie  $Zn2p$ - und  $O1s$ -Intensitäten aufgetragen über die nominelle  $ZnO$ -Schichtdicke.

Schichtdicke von  $227.70\text{nm}$ . Die Dicke der  $ZnS$ -Pufferschicht wurde über die Änderung der XPS-Intensität des  $In3d$ - und  $Zn3d$ -Niveaus nach Gleichung (3.22) zu  $d_{ZnS} \approx 8\text{\AA}$  bestimmt. Für die Wachstumsrate der ersten Phase, also der Bildung der  $ZnS$ -Pufferschicht, ergibt sich damit ein Wert von  $R_{ZnS} = 0.11\text{\AA/s} = 0.66\text{nm/min}$ . Die erste Wachstumsphase mit der Bildung der  $ZnS$ -Pufferschicht verläuft also wesentlich langsamer als das anschließende  $ZnO$ -Wachstum. Es wird vermutet, dass der Schwefel hierbei die wachstumsbestimmende Komponente darstellt. Schwefel liegt an der Oberfläche in gebundener Form entweder als Kupferindiumdisulfid oder Kupfersulfid ( $CuS$ ) vor. Da die Oberflächenreaktion von Diethylzink mit diesen Spezies unter Bildung von Zinksulfid bislang noch nicht erforscht ist, können keine genaueren Aussagen über das  $ZnS$ -Wachstum getroffen werden. Der Verlauf des Experiments deutet jedoch darauf hin, dass lediglich der an der Oberfläche verfügbare Schwefel zum  $ZnS$ -Wachstum beiträgt. Ist dieses Reservoir aufgebraucht, setzt das  $ZnO$ -Wachstum ein.

Einen Eindruck von der kristallinen Qualität der aufwachsenden  $ZnO$ -Schicht liefern LEED-Messungen, die nach jedem Depositionsschritt aufgenommen wurden. Abbildung 6.46 zeigt eine Zusammenstellung ausgewählter Aufnahmen. Die relative Änderung der Oberflächengitterkonstanten wurde ebenfalls mithilfe der LEED-Messungen bestimmt und ist in Abbildung 6.47 dargestellt.

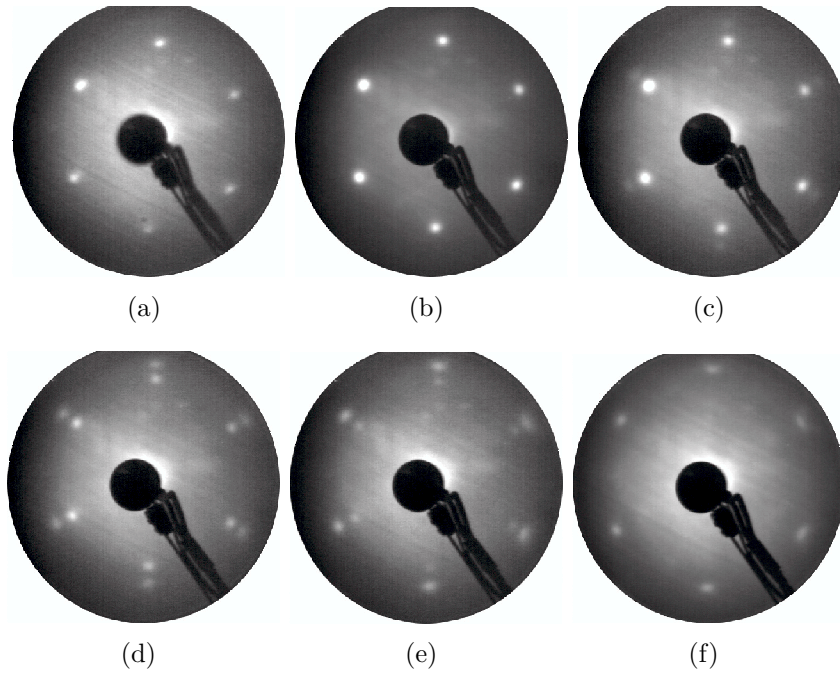


Abbildung 6.46: Vergleichende LEED-Messungen von  $ZnO$  auf  $CuInS_2(112)$  in Abhängigkeit der nominellen  $ZnO$ -Schichtdicke. a)  $CuInS_2(112)$ -Substrat b) 0.8nm- $ZnS$  c) 24.7nm d) 37.04nm e) 61.74nm f) 227.7nm. Alle LEED-Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 60.0eV aufgenommen.

Aus einem Vergleich der Abbildungen 6.46a und 6.46b ist hierbei zu erkennen, dass die  $ZnS$ -Pufferschicht ebenfalls eine hexagonale Symmetrie aufweist. Die Orientierung des  $ZnS$ -Gitters wird dabei durch diejenige des Substrates vorgegeben. Aus Abbildung 6.47a wird ersichtlich, dass das  $ZnS$ -Gitter eine um circa 2% kleinere Gitterkonstante aufweist als die des Substrates. Theoretisch weist hexagonales  $ZnS$  mit einer Gitterkonstante von  $A \approx 3.82nm$  zur  $CuInS_2(112)$ -Oberfläche eine Gitterfehlانpassung von  $f \approx 4.7\%$  auf. Über die geringe Schichtdicke der Pufferschicht ist jedoch keine vollständige Kontraktion des Gitters zu erwarten.

Ab dem sechsten Präparationsschritt lassen sich in den LEED-Messungen zusätzliche Reflexe nachweisen. Diese stammen von der sich ausbildenden  $ZnO$ -Schicht. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die sechszählige Symmetrie des Substrates und dessen Orientierung vom Zinkoxid übernommen wird. Das LEED-Bild zeigt dabei zu keinem Zeitpunkt der Präparation eine Rekonstruktion der Oberfläche. Wie man Abbildung 6.47a entnehmen kann, wächst das Zinkoxid in seiner eigenen Gitterkonstanten, also entspannt, auf. Der Grund für das, trotz der großen Gitterfehlانpassung von  $f \approx 23\%$  geordnete Wachstum ist vermutlich einer langreichweitigen Gitteranpassung zuzuschreiben. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.47b schematisch

dargestellt. Bei gleicher Orientierung der Einheitszellen weist die fünffache Oberflächengitterkonstante des  $ZnO$  in  $[11\bar{2}0]$ -Richtung zur vierfachen Gitterkonstante des  $CuInS_2(112)$  in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung lediglich eine Fehlanpassung von etwa -1.6% auf. Das gleiche Verhältnis findet sich zu den jeweils senkrechten Richtungen, wenn man die Anzahl der Gitterkonstanten verdoppelt. Es wird daher angenommen, dass die Verspannung im  $ZnO$ -Gitter über eine Fläche von  $5 \times 10$  Einheitszellen verteilt wird. Im Zentrum dieser befindet sich ebenfalls eine Position mit geringer Fehlanpassung. Die langreichende Ordnung verhindert somit ein statistisches Wachstum und liefert eine hinreichende Epitaxierelation. Diese lautet:

$$ZnO \{0001\} \parallel CuInS_2 \{112\} \quad (6.28)$$

$$ZnO [11\bar{2}0] \parallel CuInS_2 [1\bar{1}0] \quad (6.29)$$

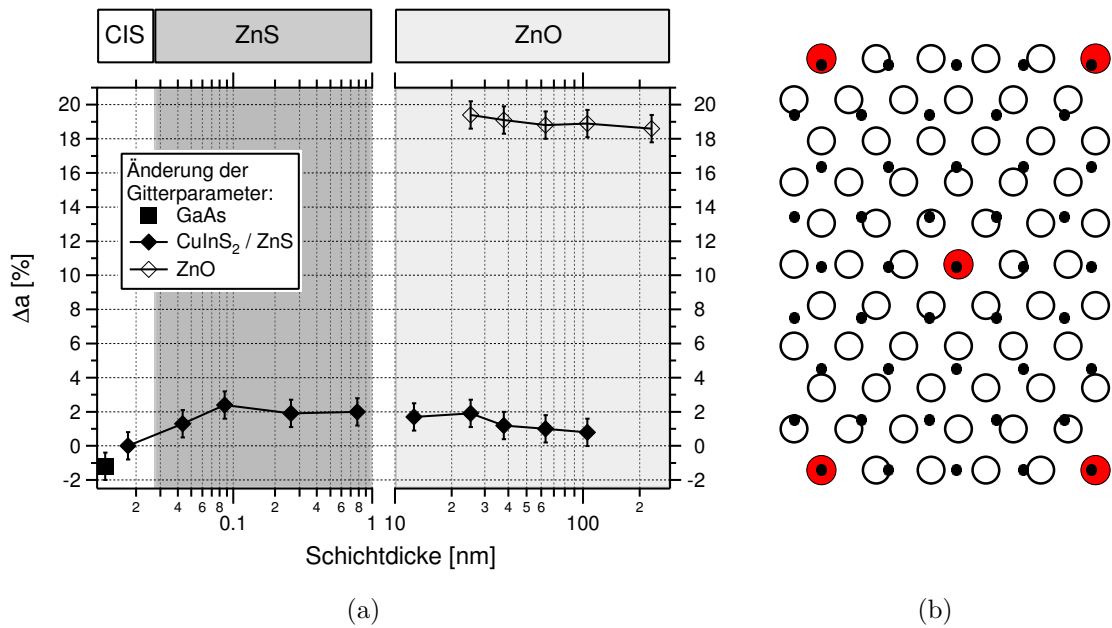


Abbildung 6.47: a) Relative Änderung der Gitterkonstanten  $a$  der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht bezüglich des  $CuInS_2(112)$ -Substrates. b) Schematisches Modell der  $CuInS_2/ZnO$ -Heterogrenzfläche. Punkte repräsentieren das Anionenuntergitter des  $CuInS_2(112)$ -Substrates, offenen Kreise stellen die Zn- beziehungsweise O-Atomlagen der  $ZnO(0001)$ -Fläche dar. Atompositionen mit geringer Fehlanpassung sind rot hervorgehoben.

### Zusammenfassung

Durch die schrittweise in-situ Präparation und Analyse konnte erstmals ein zusammenhängendes Bild des intelligen Wachstums und der Bandanpassung der  $CuInS_2$ - $ZnO$ -Grenzfläche erstellt werden. Es wurde gezeigt, dass sich während der MOMBE-Abscheidung intrinsisch eine circa  $8\text{\AA}$  dicke hexagonale  $ZnS$ -Pufferschicht ausbildet. Auf dieser Pufferschicht wächst dann Zinkoxid (0001)-orientiert, aber unverspannt auf. Die Orientierung wird dabei durch das Substrat über eine langreichweitige Gitteranpassung bestimmt. Abbildung 6.48 fasst den Aufbau der Grenzfläche schematisch zusammen.

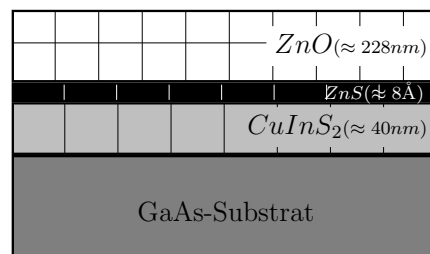


Abbildung 6.48: Schematische Darstellung der  $CuInS_2(112)$ - $ZnO$ -Grenzfläche. Während des MOMBE-Wachstums bildet sich intrinsisch eine  $ZnS$ -Pufferschicht.

Die Bandkantenanpassung der  $CuInS_2(112)$ - $ZnO$ -Grenzfläche zeigt einen sehr geringen Versatz innerhalb des Leitungsbandes. Damit eröffnet sich die Möglichkeit der Präparation effizienter Dünnschichtsolarzellen auf  $CuInS_2$ -Basis ohne  $CdS$ -Puffer an der Grenzfläche zum Zinkoxid. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt im Vergleich zum heutigen Stand der Technik dar.



## 7 ELEKTRONISCHE STRUKTUR VON $ZnO$

In diesem Kapitel wird die mittels winkelaufgelöster Photoemission bestimmte Bandstruktur der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche untersucht. Es werden dabei vergleichend Messungen an in-situ präparierten Einkristallen und heteroepitaktischen Schichten im Zusammenhang mit theoretischen Bandstrukturechnungen diskutiert. Nach einer kurzen Ausführung zur experimentellen Bestimmung des inneren Potentials werden in Abschnitt 7.2 erstmals winkelaufgelöste Messungen der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche präsentiert. Abschnitt 7.3 befasst sich mit der Bandstruktur von  $ZnO(0001)$ . Dabei werden erstmals winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an heteroepitaktischen  $ZnO$ -Schichten dieser Oberfläche vorgestellt.

### 7.1 BESTIMMUNG DES INNEREN POTENTIALS

Das innere Potential  $V_0$  ist durch die Valenzelektronen bestimmt. Im sogenannten *Muffin-Tin*-Modell<sup>40</sup> wird das innere Potential zwischen den Atomen als konstant betrachtet und als sphärisch am Ort der Atome selbst. Im Abschnitt 4.4.3 wurde gezeigt, wie man das innere Potential durch die Messung der Intensitätsmodulation des (0,0)-Reflexes in einem LEED-Experiment (LEED-I,V) bestimmen kann. Im folgenden Abschnitt wird diese Methode anhand einer LEED-(I,V)-Messung an einer  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche diskutiert.

Abbildung 7.1a zeigt eine LEED-(I,V)-Messung an einer  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Einkristallfläche in einem Energiebereich von  $24eV$  bis  $245eV$ . Da der (0,0)-Reflex normalerweise von der Elektronenkanone verdeckt wird, wurde für diese Messung die Probe um circa  $7^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen gedreht. Der daraus resultierende Fehler ist vernachlässigbar, denn die typische Linienbreite im (I,V)-Spektrum beträgt rund  $10eV$ . Nach Gleichung (4.16) entstehen Maxima, wenn die de-Broglie-Wellenlänge der einfallenden Elektronen einem ganzzahligen Vielfachen des Gitterabstandes entspricht. Im reziproken Raum kann diese Bedingung wie folgt formuliert werden:

$$k - k_0 = n \cdot G_{\perp} \quad , \quad (7.1)$$

wobei  $k$  und  $k_0$  den Impulsvektor des gestreuten beziehungsweise des einfallenden Elektronenstrahls darstellen. Die ganze Zahl  $n$  steht für die entsprechende Brillouin-Zone und  $G_{\perp}$  ist der reziproke Gittervektor parallel zur Oberfläche. Die Aufgabe besteht nun darin, dem ersten Maximum die entsprechende Brillouin-Zone zuzuordnen. Dafür wurden die in Abschnitt 4.4.3 genannten Literaturwerte verwendet.

<sup>40</sup>Siehe dazu auch Abbildung 3.11 in Abschnitt 3.5 auf Seite 37 sowie die Referenzen [103, 104].

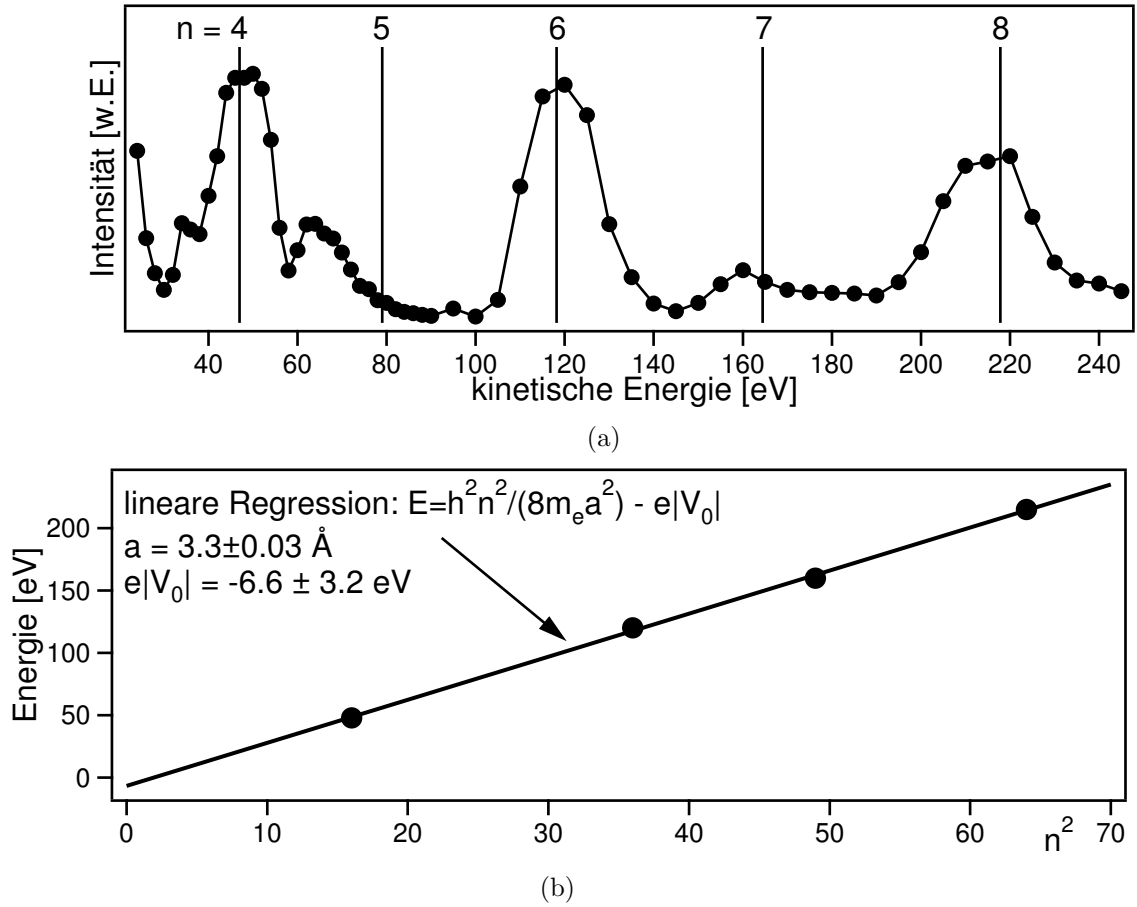


Abbildung 7.1: a) *LEED-(I,V)-Messung am  $(0,0)$ -Reflex einer  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche, die senkrechten Linien repräsentieren die nach Gleichung (4.16) erwarteten, theoretischen Maxima* b) *Bestimmung des inneren Potentials  $V_0$  und der Gitterkonstante  $a$  durch lineare Regression (siehe Text).*

Abbildung 7.1a zeigt die sich daraus ergebenden theoretischen Maxima als senkrechte Linien. Diese stimmen nicht mit den gemessenen Werten überein. Es wurden daher die gemessenen Maxima separat bestimmt und in Abbildung 7.1b über  $n^2$  aufgetragen. Durch eine lineare Regression nach Gleichung (4.16) ergibt sich die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche zu  $a = 3.3 \pm 0.03 \text{ \AA}$  und das innere Potential zu  $V_0 = 6.621 \pm 3.21 \text{ eV}$ . Tabelle 7.10 stellt diese Werte in Vergleich zu Werten aus der Literatur.

Die in Tabelle 7.10 genannten Werte der Gitterkonstanten  $a$  stammen von Röntgenbeugungsexperimenten und sind daher genauer als der hier bestimmte Wert. Insgesamt kann jedoch eine gute Übereinstimmung der bestimmten Gitterkonstanten mit den Literaturwerten festgestellt werden.



Tabelle 7.10: Werte für das innere Potential  $V_0$  und die Gitterkonstante  $a$  bestimmt an einer  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche durch LEED-(I, V)-Messungen und ARPES.

Parameter	diese Arbeit	Lit.	Lit.
$V_0$ [eV]	$6.621 \pm 3.21$	9.8 [142]	13.5 [72]
		10.0 [261]	8.0 [261]
$a$ [Å]	$3.3 \pm 0.03$	3.2496 [34]	3.2501 [35]

Das innere Potential kann auch aus der Symmetrie der gemessenen Bandstruktur senkrecht zur Oberfläche bestimmt werden. Sind zwei oder mehr Symmetriepunkte im Spektrum eindeutig identifiziert, so kann man über deren Abstand zueinander unter Verwendung von Gleichung (3.34) das innere Potential errechnen. Die in Tabelle 7.10 aufgelisteten Literaturwerte von Zwicker [142] und Girard [72] wurden auf diese Weise an  $ZnO(10\bar{1}0)$ - beziehungsweise  $ZnO(0001)$ -Oberflächen bestimmt. Im Vergleich zur LEED-(I, V)-Messung [261] stehen hierbei jedoch meist nur zwei Messpunkte zur Verfügung, so dass sich die Ungenauigkeit stark erhöht. Somit ist auch die relativ große Abweichung des hier bestimmten Wertes von  $V_0$  zu den Literaturwerten nicht verwunderlich. Andererseits kann das innere Potential auch durch die Anpassung der experimentellen an eine theoretische Bandstruktur bestimmt werden. Hierbei zeigt sich, dass ein inneres Potential von  $V_0 \approx 12.7\text{eV}$  eine wesentlich bessere Anpassung ergibt, als der über die LEED-(I, V)-Messung bestimmte Wert. Insgesamt ist die Bestimmung des inneren Potentials jedoch mit einem recht großen Fehler behaftet. Und auch die wenigen Literaturwerte geben kein übereinstimmendes Bild.

## 7.2 BANDSTRUKTUR VON $ZnO(11\bar{2}0)$

Für nichtpolare Oberflächen des Zinkoxids finden sich bislang lediglich ARPES-Messungen der  $ZnO(10\bar{1}0)$ -Oberfläche in der Fachliteratur. Dabei konzentrieren sich Zwicker und Jacobi [142] auf  $\mathbf{k}_\perp$ -Messungen entlang  $\Gamma M$ . Ozawa et al. hingegen diskutieren die Oberflächenbandstruktur anhand von  $\mathbf{k}_\parallel$ -Messungen entlang der Symmetrierichtungen der Flächeneinheitszelle [262, 263]. Ähnliche Messungen für die  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Fläche wurden bislang nicht veröffentlicht. Im folgenden Abschnitt werden daher erstmals winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an  $ZnO(11\bar{2}0)$  vorgestellt. Dabei werden die Messungen nach den Richtungen im  $\mathbf{k}$ -Raum, entlang derer gemessen wurde, separat diskutiert.

Für die Bestimmung der Bandstruktur wurden jeweils zwei verschiedene Proben verwendet. Als Referenzprobe dient ein hydrothermal gezüchteter Einkristall, der von der Firma MaTeck bezogen wurde. Dieser Kristall wurde in-situ entlang der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche gespalten, so dass eine sehr saubere Oberfläche entsteht. Abbildung 7.2a zeigt ein LEED-Bild, das direkt nach dem Spalten aufgenommen wurde. Als zweite Probe dient eine mittels MOMBE gewachsene heteroepitaktische  $ZnO$ -Schicht auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ , deren Präparation in Abschnitt 6.1.2 ausführlich diskutiert wurde.

Die Richtung, entlang welcher der reziproke Raum während der ARPES-Messung abgetastet wird, ergibt sich aus der Orientierung des Detektors bezüglich der Probe. Da während der Messung lediglich der Detektor bewegt wird, ist die Kenntnis der ursprünglichen Orientierung der Probe von besonderer Bedeutung. Diese lässt sich mit Hilfe der in Abbildung 7.2a-b gezeigten LEED-Bilder zweifelsfrei bestimmen. Zur Übersicht ist in Abbildung 7.2c die Projektion der Oberflächen-Brillouin-Zone der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Fläche innerhalb der Volumen-Brillouin-Zone von  $ZnO$  dargestellt. Die Richtungen der ARPES-Messungen aus den folgenden Abschnitten stimmen dabei mit den Achsen des Koordinatensystems überein.

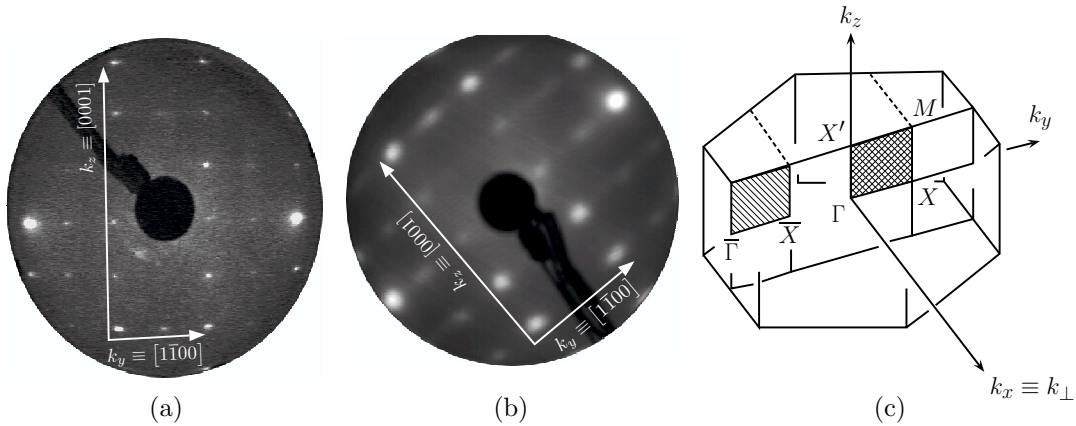


Abbildung 7.2: *Bestimmung der Orientierung der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche während der ARPES-Messung: a) LEED-Messung (96.0eV) an einem in-situ, entlang der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche gespaltenen,  $ZnO$ -Einkristall. b) LEED-Messung (96.0eV) an einer MOMBE heteroepitaktisch gewachsenen  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Schicht auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ , c) 2D und 3D Brillouin-Zone der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche.*

7.2.1  $k_{\perp}$ -Messung entlang  $\Gamma K$ 

Die  $\Gamma K$ -Richtung entspricht der längsten Hochsymmetrielinie in Systemen mit hexagonaler Kristallstruktur. Zinkoxid ist ein direkter Halbleiter mit dem Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt. Die  $\Gamma K$ -Richtung ist daher von wesentlicher Bedeutung, da die Zustände am  $\Gamma$ -Punkt eine Reihe von elektronischen und optischen Eigenschaften des Materials bestimmen.

Die Messung der  $\Gamma K$ -Richtung erfolgte für  $ZnO(11\bar{2}0)$  in Normalemission im EDC-Modus<sup>41</sup>. Das heißt, dass die Position des Detektors für die gesamte Messung konstant bleibt, während man die Anregungsenergie schrittweise variiert. Für eine Variation der Anregungsenergie zwischen  $25\text{eV}$  und  $80\text{eV}$  ergibt sich nach Gleichung (3.34) eine Abtastlänge von  $1.97\text{\AA}^{-1}$  im reziproken Raum. Dabei wurden zum einen Endzustände angenommen, deren Dispersion durch quasi-freie Elektronen beschrieben werden kann. Diese Annahme ist durch die Verwendung relativ hoher Anregungsenergien gerechtfertigt. Zum anderen wurde ein inneres Potential von  $V_0 = 12.47\text{eV}$  angesetzt. Abbildung 7.3 stellt die Lage der Anfangszustände im reziproken Raum für die  $\Gamma K$ -Messung schematisch dar.

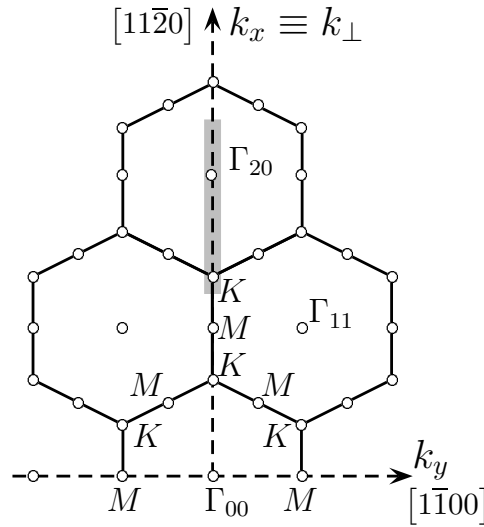


Abbildung 7.3: Schnitt durch das reziproke Gitter in der  $(k_x, k_y)$ -Ebene. Die Anfangszustände für eine direkte Emission, bei Anregungsenergien von  $25\text{eV}$  bis  $80\text{eV}$ , liegen im grau markierten Bereich.

## Messungen

Die Ergebnisse der  $k_{\perp}$ -Messung entlang  $\Gamma K$  sind in Abbildung 7.5 zu sehen. In der linken Spalte befinden sich die Daten des gespaltenen  $ZnO$ -Einkristalls, in der rechten Spalte die Daten der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht. Dabei zeigen die oberen

<sup>41</sup>EDC: Energy Distribution Curve, Die EDC spiegelt die kombinierte Zustandsdichte von Anfangs- und Endzustand wieder.

Graphen jeweils die Photoemissionsspektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die unteren Graphen repräsentieren die experimentelle Bandstruktur, wie sie aus den Photoemissionsspektren nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode gewonnen wurden.

Ein erster Blick auf die Ergebnisse offenbart eine starke Ähnlichkeit zwischen epitaktischer Schicht und Einkristall. So zeigen beide Proben eine starke Dispersion im oberen Valenzband, welches durch O2p-Zustände bestimmt wird. Darüber hinaus lassen sich in Abbildung 7.5 die folgenden charakteristischen Strukturen für beide Proben beobachten:

- ① Beide Proben zeigen ein deutliches Maximum des oberen Valenzbandes am  $\Gamma$ -Punkt bei einer Bindungsenergie von  $E_{VBM} \approx 3.2\text{eV}$ . Gleichzeitig zeigen die Spektren am  $\Gamma$ -Punkt eine sehr hohe Intensität, was auf eine hohe Zustandsdichte oder eine Überlagerung mehrerer Zustände hindeutet.
- ② In der Nähe des Mittelpunktes der Strecke  $\overline{\Gamma K}$ , bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 4.1\text{eV}$ , zeigt sich eine Aufspaltung der oberen Valenzbandstruktur. Es handelt sich dabei um die Aufspaltung der Bänder der schweren und leichten Löcher<sup>42</sup>, deren energetische Lage am  $\Gamma$ -Punkt seit über 40 Jahren kontrovers diskutiert wird [264–271]. Diese Aufspaltung ist bei dem *ZnO*-Einkristall wesentlich deutlicher zu erkennen als bei der epitaktischen Schicht. Aus der Krümmung des Bandverlaufes lässt sich die effektive Masse der Löcher nach Gleichung (7.2) und (7.3) bestimmen. Dazu wird, wie in Abbildung 7.4 gezeigt, eine Parabel an den Bandverlauf angepasst. Für die schweren beziehungsweise leichten Löcher ergibt sich daraus eine effektive Masse von  $m_{hh} \approx 2.27m_0$  und  $m_{lh} \approx 0.93m_0$ . Da der Verlauf der Bänder jedoch nicht immer zweifelsfrei bestimmt werden konnte, wird der Fehler dieser Methode auf rund 25% geschätzt.
- ③ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 4.2\text{eV}$  findet man am  $\Gamma$ -Punkt das Maximum eines zweiten Bandes. Dieses Band weist bezüglich der oberen Valenzbänder eine Differenz in der Bindungsenergie von der Größe der Spin-Bahn-Kopplungsenergie  $\Delta E_b \approx 1.0\text{eV}$  auf. Diese Struktur wird daher auch als das Band der abgespaltenen Löcher bezeichnet [93]. Die effektive Masse der abgespaltenen Löcher ergibt sich aus Gleichung (7.4) und wurde zu  $m_{soh} \approx 0.59m_0$  bestimmt.

---

<sup>42</sup>Im Englischen werden diese Bänder als *heavy-hole* (hh) und *light-hole* (lh) bezeichnet. Die unter dem Punkt ③ beschriebenen abgespaltenen Löcher bezeichnet man als *split-off hole* (soh).

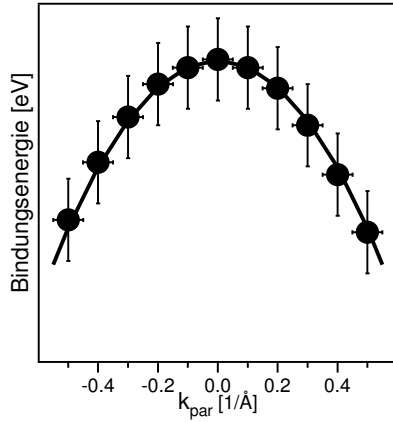


Abbildung 7.4: *Bestimmung der effektiven Masse durch Anpassung einer quadratischen Funktion.*

$$E_{hh} \simeq \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{hh}} \quad (7.2)$$

$$E_{lh} \simeq \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{lh}} \quad (7.3)$$

$$E_{soh} \simeq -\Delta E_b - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{soh}} \quad (7.4)$$

- ④ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 5.8\text{eV}$  ist für den  $ZnO$ -Einkristall kurz vor dem T-Punkt eine Aufspaltung des Bandes der abgespaltenen Löcher zu erkennen. Bei der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht ist diese Struktur jedoch nicht beobachtbar.
- ⑤ Ab der Hälfte der Strecke  $\overline{\Gamma K}$  und dem K-Punkt lässt sich für die oberen Valenzbänder eine Abflachung der Dispersion erkennen, die in einem Minimum des Bandverlaufs mündet.
- ⑥ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 7.8\text{eV}$  befindet sich ein flaches Band niedriger Intensität.
- ⑦ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 11.0\text{eV}$  liegen die Zn3d-Bänder. Frühere Arbeiten gingen davon aus, dass die Zn3d-Bänder als Rumpfniveaus betrachtet werden können [58, 64, 65]. Wie jedoch in den vorliegenden Messungen zu sehen ist, weisen diese Bänder eine deutliche Dispersion auf. Ihr Einfluß auf die O2p-Bänder und damit auf die gesamte Valenzbandstruktur ist daher vermutlich nicht vernachlässigbar. Auch die energetische Lage der Zn3d-Bänder innerhalb des inneren Potentials deutet darauf hin, dass diese Zustände eher als delokalisiert anzusehen sind.
- ⑧ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 3.5\text{eV}$  zeigt sich eine flache Struktur, die nicht dem natürlichen Bandverlauf folgt. Eine solche Struktur könnte durch einen Oberflächenzustand oder eine Resonanz hervorgerufen werden.

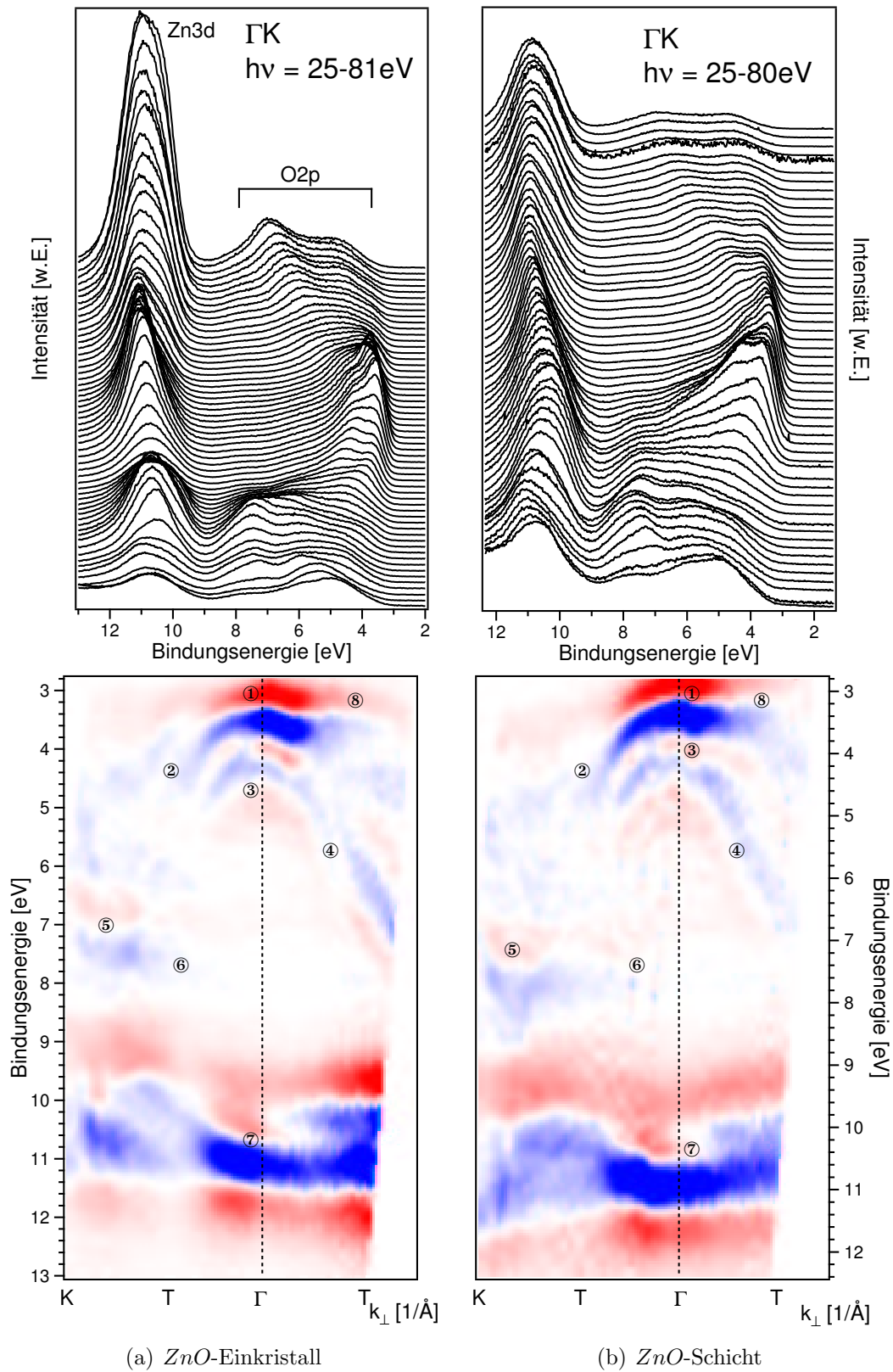


Abbildung 7.5: ARPES-Messungen an ZnO(11 $\bar{2}$ 0) entlang der  $\Gamma K$ -Richtung. Die oberen Abbildungen zeigen die in Normalemission aufgenommenen Spektren. Die unteren Abbildungen zeigen die Spektren nach der Umrechnung in den  $k$ -Raum. Die nummerierten, charakteristischen Strukturen werden im Text diskutiert.

## Diskussion

Wie in Abschnitt 2.2.1 gezeigt wurde, existieren in der Fachliteratur eine Reihe verschiedener Rechnungen für die Volumenbandstruktur von  $ZnO$ . Im Folgenden werden die oben beschriebenen Strukturen entlang der  $\Gamma K$ -Richtung vergleichend anhand dreier verschiedener Rechnungen diskutiert. Als experimenteller Vergleich soll dabei die Messung am  $ZnO$ -Einkristall dienen, die in den Abbildung 7.6a bis 7.6c mit den jeweils unterschiedlichen Rechnungen dargestellt ist. Alle Rechnungen wurden dabei im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt, weisen aber die folgenden Besonderheiten auf:

**Eyert:** Diese Rechnungen wurden von Volker Eyert speziell für die vorliegende Arbeit angefertigt und beruhen auf der generalisierten Gradientennäherung (GGA), wobei die Parametrisierung nach Perdew, Burke und Ernzerhof [272] verwendet wurde. Für den in der GGA enthaltenen Anteil der lokalen Dichtennäherung (LDA) wurde die Parametrisierung nach Perdew und Wang verwendet [273]. Das Kristallgitterpotential wurde in seiner exakten Form als *All-Electron Full Potential* in die Rechnungen einbezogen. Die Wellenfunktionen  $\Psi_i(r)$  wurden als erweiterte Kugelwellen (ASW) entwickelt [274, 275]. Dabei handelt es sich um numerische Lösungen der Schrödinger-Gleichung innerhalb geeignet gewählter Kugelradien um die Atome und Hankel-Funktionen<sup>43</sup> außerhalb dieser Radien.

Das hierbei verwendete Programmpaket [277] bietet neben der üblichen Bestimmung der elektronischen Bandstruktur entlang linearer hochsymmetrischer Pfade die Möglichkeit, diese entlang sphärischer Pfade in der Brillouin-Zone zu bestimmen. Von dieser besonderen Option wird in den Abschnitten über die Messung entlang der parallelen  $\mathbf{k}$ -Komponenten Gebrauch gemacht.

**Karazhanov:** Die Rechnungen von Karazhanov et al. [278, 279] beruhen auf einer Erweiterung der LDA-Methode, der sogenannten LDA+U-Methode. Diese von Anisimov et al. [280] entwickelte Erweiterung basiert auf Erfahrungen aus dem Hubbard-Modell<sup>44</sup>. Hierbei wird ein bestimmtes lokales Orbital sowie die damit

<sup>43</sup>Die Hankel-Funktionen, benannt nach dem deutschen Mathematiker Hermann Hankel, stellen neben den sphärischen Bessel-Funktionen und den sphärischen Neumann-Funktionen ein weiteres Fundamentalsystem zur Lösung der Bessel'schen Differentialgleichung dar. Die Besonderheit dieser Funktionen besteht im exponentiellen Abfall in großer Entfernung zum Ursprung [276].

<sup>44</sup>Das Hubbard-Modell ist die einfachste Näherung für interagierende Teilchen in einem Kristallgitter. Es modelliert das Zusammenspiel von kinetischer Energie, Coulomb-Abstoßung und Pauli-Prinzip. Der Hamilton-Operator im Hubbard-Modell besitzt lediglich zwei Terme. Der kinetische Elektronenenergieanteil wird durch ein Überlapp-Integral  $t$  modelliert, das aus dem Tight-Binding-

verbundene örtliche Abstoßungswechselswirkung  $U$  als fundamentales Charakteristikum ausgewählt. Die grundsätzliche Intention des LDA+ $U$ -Ansatzes ist die korrekte Beschreibung von stark korrelierten Zuständen in Systemen mit unvollständigen d- und f-Schalen [280, 282]. Zinkoxid, als Material mit einer voll besetzten d-Schale, ist jedoch kein System, in dem man eine starke Korrelation der Zustände erwarten würde. So gibt es in der Fachliteratur widersprüchliche Ansichten bezüglich der Anwendbarkeit von LDA+ $U$  an Zinkoxid. Eine Reihe von Arbeiten verwenden LDA+ $U$  [278, 279, 283, 284], andere wiederum argumentieren, dass durch LDA+ $U$  keine wesentliche Verbesserung der berechneten Materialparameter zu erwarten ist [285, 286].

Als Ansatz für das Kristallgitterpotential verwenden Karazhanov et al. [278, 279] spezielle Pseudopotentiale aus dem VASP-Programmpaket [287]. Die Pseudopotentiale werden dabei in Übereinstimmung mit der *projector-augmented-wave*-Methode generiert [288, 289]. Für die Wellenfunktionen  $\Psi_i(r)$  benutzen Karazhanov et al. eine Entwicklung nach erweiterten ebenen Wellen (APW).

**Vogel:** Die Rechnungen von Vogel et al. [70, 290] berücksichtigen im Rahmen eines LDA-Ansatzes eine Korrektur der Eigenwechselwirkung der Elektronen. Diese als LDA+SIC<sup>45</sup> bezeichnete Methode eliminiert die scheinbare Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst, welche in konventionellen LDA-Rechnungen auftreten kann. Zu diesem Zweck werden spezielle Pseudopotentiale als Ansatz für das Kristallgitterpotential entwickelt. Im Fall der Rechnungen von Vogel et al. [70] korrigieren diese Pseudopotentiale nicht nur die Eigenwechselwirkung, sondern berücksichtigen auch die Relaxation des Kristallgitters.

Auf dieser Grundlagen lassen sich die unter dem vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Strukturen bezüglich der Rechnungen wie folgt interpretieren:

- ① Alle Rechnungen zeigen im Bandverlauf eine gute Übereinstimmung mit den Bändern der schweren Löcher. Die LDA+ $U$  Methode unterschätzt jedoch etwas die Bandbreite, so dass die Bänder hier etwas oberhalb der gemessenen Strukturen liegen. Untersucht man die hier präsentierten Rechnungen bezüglich ihrer Zustandsdichte, so wird deutlich, dass die obersten Bänder des Valenzbandes einen O2p-Charakter haben [278, 292].

---

Modell stammt und ein *hopping* der Elektronen beschreibt. Die abstoßenden, lokalen Coulomb-Kräfte werden durch das Hubbard-Potential  $U$  beschrieben [281].

<sup>45</sup>SIC steht für *Self-Interaction Correction*. Diese Methode wurde auch auf andere Übergangsmetalloxide angewendet [291].



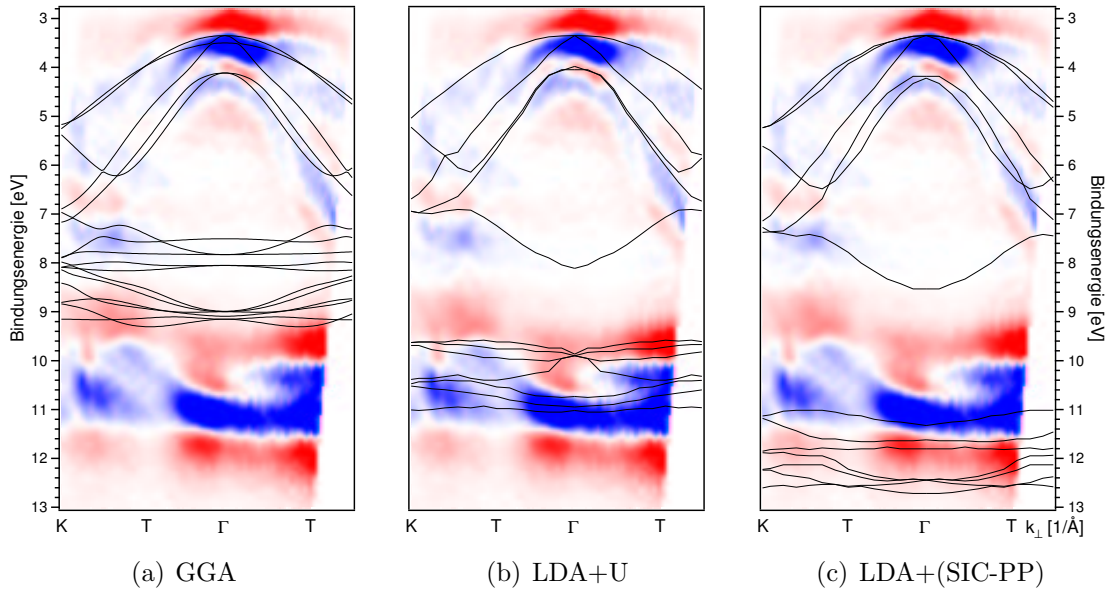


Abbildung 7.6: Vergleichende Darstellung zwischen der gemessenen und verschiedenen theoretischen Bandstrukturen von  $\text{ZnO}$  entlang  $\Gamma K$ . a) Eyert [diese Arbeit], b) Karazhanov et al. [278], c) Vogel et al. [70].

- ② Die Krümmung des Bandes der leichten Löcher wird von allen Rechnungen überschätzt, so dass der berechnete Bandverlauf stets unterhalb des tatsächlich gemessenen Verlaufes liegt. Als Konsequenz ist zu erwarten, dass die theoretischen Werte der effektiven Massen für die leichten Löcher zu gering ausfallen.
- ③ Die Größe der Spin-Bahn-Kopplungsenergie, die den Betrag der Separation der abgespaltenen Löcher bestimmt, wird von allen Rechnungen leicht unterschätzt. Mit einem Wert von  $\Delta E_{b,SIC} = 0.83\text{eV}$  liegt die LDA+SIC-Rechnung am dichtesten am gemessenen Wert von  $\Delta E_b \approx 1.0\text{eV}$ . Die Aufspaltung der GGA- beziehungsweise LDA+U-Rechnung liegen dagegen bei  $\Delta E_{b,GGA} = 0.76\text{eV}$  und  $\Delta E_{b,LDA+U} = 0.70\text{eV}$ .
- ④ Die Aufspaltung des Bandes der abgespaltenen Löcher kurz vor dem T-Punkt sowie der generelle Verlauf dieses Bandes wird ebenfalls am besten durch die SIC-Rechnung beschrieben. In den GGA-Rechnungen wird die Krümmung des Bandes leicht unterschätzt, die Größe der Aufspaltung jedoch erscheint in guter Übereinstimmung mit der Messung. Die LDA+U-Rechnung hingegen unterschätzt die Aufspaltung dieses Bandes erheblich.
- ⑤ Die Abflachung des Bandverlaufes sowie das Minimum im Bandverlauf ab der Hälfte der Strecke  $\overline{\Gamma K}$  werden prinzipiell durch alle Rechnungen qualitativ gut

wiedergegeben. Lediglich in der SIC-Rechnung scheint die Position des Wendepunktes etwas zu dicht am T-Punkt zu liegen. Generell wird diese Struktur in den Messungen eher schlecht aufgelöst und stellt daher kein aussagekräftiges Vergleichskriterium dar.

- ⑥ Die Existenz des flachen Bandes bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 7.8\text{eV}$  wird durch alle Rechnungen bestätigt. Untersuchungen der Zustandsdichte zeigen unabhängig von der Art der Rechnung, dass dieses Band sowohl Anteile von O2p- als auch Zn3d-Zuständen besitzt [278,292]. Am deutlichsten tritt diese Hybridisierung in den GGA-Rechnungen hervor, da hier ein direkter Überlapp der O2p- und Zn3d-Zustände zu beobachten ist. Die LDA+U-Rechnungen hingegen überschätzen die Breite dieses Bandes um etwa  $0.15\text{eV}$ . Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung hinsichtlich der Breite und Lage des Bandes liefert auch hier der SIC-Ansatz.
- ⑦ Der größte Unterschied in den hier diskutierten Rechnungen zeigt sich in der Lage der Zn3d-Bänder, für die experimentell eine Bindungsenergie von  $E_b \approx 11.0\text{eV}$  bestimmt wurde. Es ist ein bekannter Nachteil von LDA- und GGA-Rechnungen, dass sie die Lage der Zn3d-Zustände erheblich unterschätzen [278,279]. Im vorliegenden Fall beträgt die Differenz zwischen Rechnung und Messung rund  $2.0\text{eV}$ . Der qualitative Verlauf, also die Dispersion der Bänder, wird jedoch sehr gut wiedergegeben.

Sowohl der LDA+U-Ansatz, als auch der SIC-Ansatz korrigieren die Lage der Zn3d-Bänder und verringern somit die Diskrepanz zwischen Rechnung und Messung. Dabei zeigen die LDA+U-Rechnungen die beste Übereinstimmung. Allerdings wird der U-Parameter aber gerade so gewählt, dass eine minimale Abweichung zwischen Rechnung und Messung vorliegt. Insofern ist die Lage der Zn3d-Bänder kein aussagekräftiges Merkmal zur Bestimmung der Qualität des LDA+U-Ansatzes. Im Rahmen der SIC-Rechnungen hingegen wird die Lage der Zn3d-Bänder um etwa  $1.5\text{eV}$  überschätzt.

Insgesamt geben alle Rechnungen den qualitativen Bandverlauf recht gut wieder. Die Dispersion ist zwar mehr oder weniger stark ausgeprägt, jedoch zeigen alle Rechnungen eine Kontraktion der Zn3d-Bänder am  $\Gamma$ -Punkt. Es ist darüber hinaus eine deutliche Aufspaltung der Bänder in zwei Bereiche zu erkennen. Diese weisen bezüglich ihrer Bindungsenergie eine Differenz von etwa  $0.9\text{eV}$  auf und spiegeln damit die Messungen exakt wieder. Die Aufspaltung des Zn3d-Niveaus aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde für

elementares Zink durch Moore [293] zu  $\Delta E_b = 0.34\text{eV}$  und Poole et al. [294] zu  $\Delta E_b = 0.54\text{eV}$  bestimmt. Eine Aufspaltung der Zn3d-Bänder von  $0.8\text{eV}$  in ZnO wurde experimentell bereits von Zwicker und Jacobi für die  $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche [142], beziehungsweise von Girard et al. für die  $(0001)$ -Oberfläche gefunden [72]. Die Autoren führen die Aufspaltung auf eine Wechselwirkung der Zn3d-Zustände mit den 2p- und 2s-Zuständen des Sauerstoffs zurück.

- ⑧ Die flache Struktur bei einer Bindungsenergie von  $3.5\text{eV}$  erscheint in keiner der drei Rechnungen und liegt generell oberhalb des obersten berechneten Bandes. Die Rechnungen bilden jedoch lediglich Volumenzustände ab. Daher könnte es sich bei der hier beobachteten Emission um eine oberflächeninduzierte Struktur handeln. So fanden zum Beispiel Ozawa et al. den  $O2pdangling-bond$ -Zustand der  $ZnO(10\bar{1}0)$ -Oberfläche bei einer Bindungsenergie von  $3.7\text{eV}$  [263]. Da die Struktur im vorliegenden Fall jedoch nur als schwache Schulter und nur bei Anregungsenergien oberhalb von  $65\text{eV}$  zu beobachten ist, bleibt eine eindeutige Zuordnung vorerst offen.

### 7.2.2 $k_{\parallel}$ -Messung entlang $\Gamma X$

Wie man aus Abbildung 7.2c erkennen kann, liegt die  $\Gamma X$ -Richtung parallel zur  $k_y$ -Achse und stellt eine der beiden Hauptsymmetrierichtungen der Flächeneinheitszelle der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche dar. Dabei befindet sich der  $X$ -Punkt gerade auf der Hälfte der Strecke  $\overline{\Gamma M}$  und weist einen Abstand von  $\overline{\Gamma X} = 0.56\text{\AA}^{-1}$  auf.

Die Messung der  $\Gamma X$ -Richtung erfolgte durch Aufnahme von EDC-Spektren unter Variation des Detektionswinkels innerhalb der  $k_x k_y$ -Ebene. Die Probe wurde so orientiert, dass die  $k_x k_y$ -Ebene parallel zur Polarisation des einfallenden Lichtes liegt. Die Anregungsenergie wurde mit  $h\nu = 53\text{eV}$  so gewählt, dass die  $k_{\perp}$ -Komponente in Normalemission gerade den  $\Gamma$ -Punkt erreicht. Verändert man nun den Detektionswinkel bei einer konstanten Anregungsenergie, so liegen die Anfangszustände im reziproken Raum auf einer Kreisbahn. Abbildung 7.7 verdeutlicht diesen Zusammenhang schematisch. Für kleine Auslenkungen im Bereich  $\overline{X\Gamma X}$  kann die Lage der Anfangszustände als linear angenommen werden. Für Messungen bei größeren Auslenkungen führt die Kreisbahn jedoch zu erheblichen Abweichungen in der Lage der Anfangszustände bezüglich der  $\Gamma X$ -Richtung. Diese müssen bei der Interpretation der gemessenen Bandstruktur und bei der Berechnung der theoretischen Bandstruktur entsprechend berücksichtigt werden.

So würde man für eine Messung entlang eines linearen Pfades in Richtung  $\Gamma X$  in der Bandstruktur eine Spiegelsymmetrie um die  $\Gamma$ - und  $M$ -Punkte erwarten. In

der Projektion auf die Oberflächeneinheitszelle hieße das eine Spiegelsymmetrie um jeden  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Da die Anfangszustände aber auf einer Kreisbahn liegen, ist in den Messungen eine Symmetrie um den zweiten  $\bar{X}$ -Punkt zu erwarten.

Um die Messungen dennoch mit der Theorie vergleichen zu können, wurden, speziell für diese Arbeit, Bandstrukturechnungen entlang sphärischer Pfade durch die Brillouin-Zone durchgeführt. Die Rechnungen wurden von V. Eyert angefertigt und basieren auf der im vorherigen Abschnitt auf Seite 139 beschriebenen Methode.

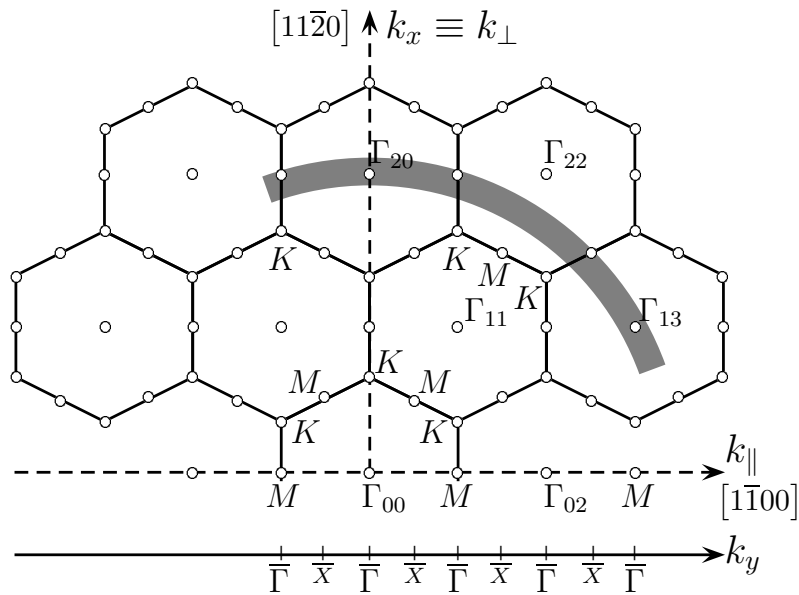


Abbildung 7.7: Schnitt durch das reziproke Gitter in der  $(k_x, k_y)$ -Ebene. Die Anfangszustände für eine direkte Emission, bei einer Anregungsenergie von 53 eV, sind durch den hellgrauen Bereich gekennzeichnet.

## Messungen und Diskussion

Abbildung 7.8 fasst die  $k_{\parallel}$ -Messungen entlang  $\Gamma X$  zusammen. In der linken Spalte befinden sich die Daten des gespaltenen  $ZnO$ -Einkristalls, in der rechten Spalte die Daten der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht. Dabei zeigen die oberen Graphen jeweils die Photoemissionsspektren in Abhängigkeit vom Detektionswinkel. Die unteren Graphen repräsentieren die experimentelle Bandstruktur, wie sie aus den Photoemissionsspektren nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode gewonnen wurden. Darüber hinaus wurde in den unteren Graphen der gemessenen Bandstruktur die theoretische Bandstruktur überlagert. Neben den schwarzen Linien, die das Ergebnis der Rechnung unverändert wiedergeben, stellen die grau gestrichelten Linien die um einen Korrekturwert verschobenen, untersten sechs  $Zn3d$ -Bänder dar.

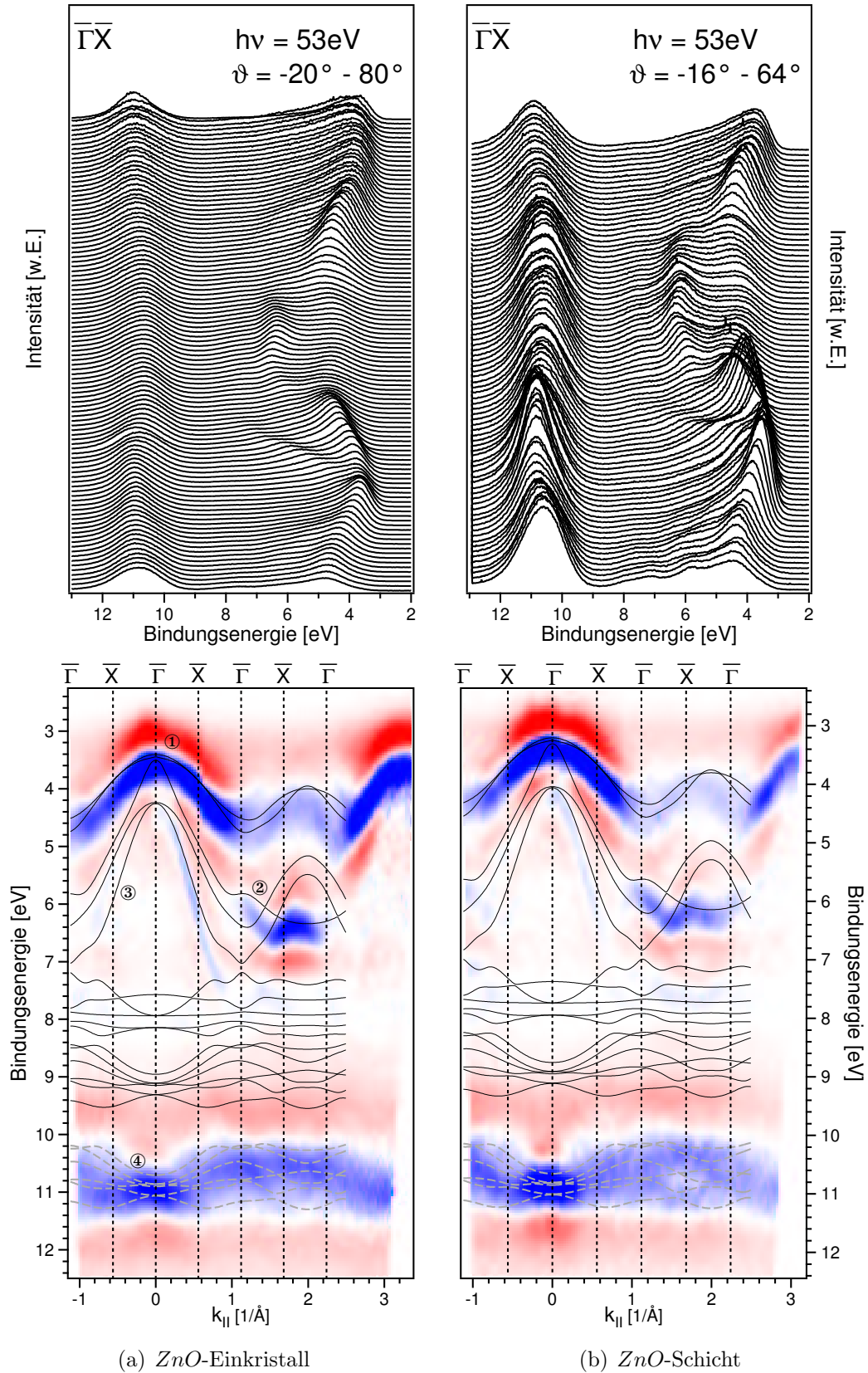


Abbildung 7.8: ARPES-Messungen an  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$  entlang der  $\Gamma\bar{X}$ -Richtung. Die oberen Abbildungen zeigen die aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit vom Detektionswinkel. Die unteren Abbildungen zeigen die Spektren nach der Umrechnung in den  $\mathbf{k}$ -Raum.

Ein erster Blick auf die Ergebnisse in Abbildung 7.8 zeigt fast identische Photoemissionsspektren für den Kristall und die epitaktische *ZnO*-Schicht. Dies deutet auf eine relativ geringe Störung beziehungsweise hohe Qualität der epitaktisch gewachsenen *ZnO*(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche hin. Weiterhin ist die vorausgesagte Symmetrie der gemessenen Bandstruktur um den zweiten  $\bar{X}$ -Punkt deutlich zu erkennen. Lediglich die Zn3d-Bänder mit ihrer Kontraktion am  $\Gamma$ -Punkt bilden hier eine Ausnahme. Im Folgenden werden die in Abbildung 7.8 nummerierten, charakteristischen Strukturen der Valenzbänder in  $\Gamma X$ -Richtung mit Hilfe der theoretischen Rechnungen vergleichend für den Einkristall und die epitaktische *ZnO*-Schicht diskutiert.

- ① Der Verlauf des oberen Valenzbandes, welches die Dispersion der schweren Löcher widerspiegelt, wird durch die Rechnungen nahezu exakt wiedergegeben. Die effektive Masse der schweren Löcher in Richtung  $\Gamma M$  wurde zu  $m_{hh,\Gamma M} \approx 2.35m_0$  bestimmt. Für den Verlauf innerhalb der Brillouin-Zone weisen diese Bänder eine wesentlich höhere Intensität auf als am Rand der Brillouin-Zone. Auf diese Weise lassen sich die K-Punkte, an denen die Messung die Brillouin-Zone des  $\Gamma_{22}$ -Punktes schneidet, sehr einfach identifizieren. Aufgrund der günstigen Lage des Kreisradius der gewählten Anfangszustände wird somit für große Detektionswinkel auch die Dispersion entlang der Hauptsymmetriepunkte  $K$  und  $M$  gemessen.
- ② Es ist auffällig, dass innerhalb der Brillouin-Zonen keine Emission vom Band der leichten Löcher gemessen wird. Lediglich am Rand der Brillouin-Zone entlang der  $KMK$ -Richtung ist dieses Band zu beobachten. Aus den Rechnungen zeigt sich, dass es hierbei zu einer Überlappung mit den abgespaltenen Lochbändern kommt. Der qualitative Verlauf sowie die Breite der Bänder wird durch die Rechnungen in diesem Bereich sehr gut wiedergegeben. Jedoch gibt es eine Diskrepanz von etwa  $0.8\text{eV}$  in der energetischen Lage der berechneten und gemessenen Bänder.
- ③ Der gerechnete Bandverlauf der abgespaltenen Löcher stimmt innerhalb der ersten Oberflächen-Brillouin-Zone sehr gut mit der gemessenen Dispersion überein. Die Spin-Bahn-Kopplungsenergie liegt bei  $\Delta E_b \approx 1.0\text{eV}$ . Bei höheren  $k_{\parallel}$ -Werten wird die Dispersion qualitativ gut wiedergegeben, jedoch ist ein Unterschied von bis zu  $0.9\text{eV}$  in der energetischen Lage der Bänder zu beobachten. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den zunehmenden Einfluß der Zn3d-Bänder, mit steigender Bindungsenergie der O2p-Bänder, zurückzuführen. Da in den Rechnungen die Lage der Zn3d-Bänder erheblich unterschätzt wird, nehmen

diese einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die O2p-Bänder, als es in der Realität der Fall ist. Auf diese Weise kann auch die unter Punkt ② beschriebene Abweichung zwischen Messung und Rechnung erklärt werden.

Innerhalb eines Bereiches von  $\Delta k_{\parallel} = \pm 0.56 \text{ \AA}^{-1}$  um den  $\Gamma$ -Punkt zeigt das Band der abgespaltenen Löcher eine Antisymmetrie. Im Bereich von  $k_{\parallel} = \{-0.56 \dots 0.00\} \text{ \AA}^{-1}$  ist keine Emission dieses Bandes zu beobachten. Ab dem  $\Gamma$ -Punkt ist dann eine Emission vorhanden. Dieses Verhalten ist sowohl für den Einkristall als auch für die epitaktische  $ZnO$ -Schicht zu beobachten. Das plötzliche Verschwinden eines Bandes in winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen wird oft durch Auswahlregeleffekte für den Übergang des Elektrons vom Anfangszustand in den Endzustand erklärt [295–297]. Im vorliegenden Fall wurde das Verschwinden des Bandes jedoch auch nach einer Änderung der Polarisationsrichtung des anregenden Lichtes bezüglich der  $k_x k_y$ -Messebene beobachtet. Somit lässt sich dieser Effekt vorerst nicht zweifelsfrei als Auswahlregeleffekt identifizieren.

- ④ Die Zn3d-Bänder zeigen, wie schon in den  $k_{\perp}$ -Messungen, eine ausgeprägte Dispersion mit einer Bandbreite von  $1.4 \text{ eV}$ . Am  $\Gamma$ -Punkt ist dabei eine starke Kontraktion der Bänder um etwa  $0.4 \text{ eV}$  zu beobachten. Die Differenz zwischen der gemessenen und gerechneten Bindungsenergie der Zn3d-Bänder liegt bei  $\Delta E_{b,Zn3d} \approx 1.75 \text{ eV}$ . In den unteren Graphen der Abbildung 7.8 wurden daher die untersten Zn3d-Bänder um diesen Korrekturfaktor verschoben und als grau gestrichelte Linie dargestellt. Im Vergleich zur gemessenen Dispersion zeigt sich nun eine qualitativ hervorragende Übereinstimmung.

### 7.2.3 $k_{\parallel}$ -Messung entlang $\Gamma X'$

Aus Abbildung 7.2c geht hervor, dass die  $\Gamma X'$ -Richtung parallel zur  $k_z$ -Achse liegt und neben der  $\Gamma X$ -Richtung die zweite Hauptsymmetrierichtung der Oberflächeneinheitszelle der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche darstellt. Dabei befindet sich der  $X'$ -Punkt in der Projektion genau über dem  $A$ -Punkt der Volumen-Brillouin-Zone und weist einen Abstand von  $\overline{\Gamma X'} = 0.60 \text{ \AA}^{-1}$  auf.

Die Messung der  $\Gamma X'$ -Richtung erfolgte durch Aufnahme von EDC-Spektren unter Variation des Detektionswinkels innerhalb der  $k_x k_z$ -Ebene. Die Probe wurde so orientiert, dass die  $k_x k_z$ -Ebene parallel zur Polarisation des einfallenden Lichtes liegt. Die Anregungsenergie wurde mit  $h\nu = 53 \text{ eV}$  so gewählt, dass die  $k_{\perp}$ -Komponente in Normalemission gerade den  $\Gamma$ -Punkt erreicht. In Analogie zur Argumentation in Ab-

schnitt 7.2.2 liegen die Anfangszustände auf einer Kreisbahn im reziproken Raum. Abbildung 7.9 zeigt schematisch einen Schnitt durch das reziproke Gitter entlang der  $k_x k_z$ -Ebene sowie die Lage der Anfangszustände unter den gewählten Messparametern. Die Lage der Anfangszustände für kleine Auslenkungen im Bereich  $\overline{X'TX'}$  kann als linear angenommen werden. Aufgrund der Lage der Anfangszustände im reziproken Raum ist für die Bandstruktur entlang  $\Gamma X'$  eine Symmetrie um den  $\Gamma_{00}$ -Punkt zu erwarten.

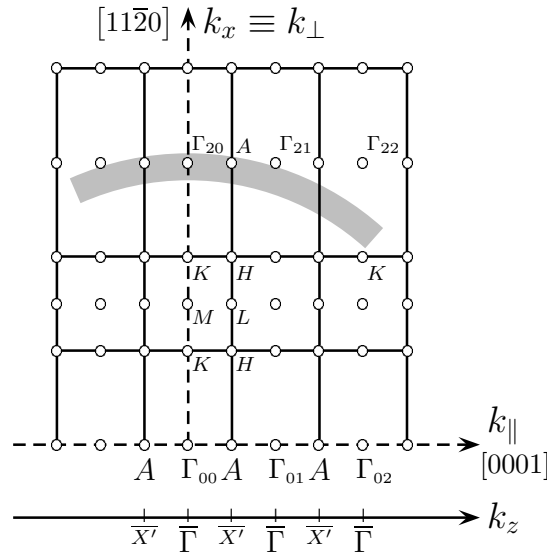


Abbildung 7.9: Schnitt durch das reziproke Gitter in der  $(k_x, k_z)$ -Ebene. Die Anfangszustände für eine direkte Emission bei einer Anregungsenergie von 53eV stammen aus dem grau markierten Bereich.

## Messungen und Diskussion

Abbildung 7.10 fasst die  $k_{||}$ -Messungen entlang  $\Gamma X'$  zusammen. In der linken Spalte befinden sich die Daten des gespaltenen *ZnO*-Einkristalls, in der rechten Spalte die Daten der epitaktischen *ZnO*-Schicht. Dabei zeigen die oberen Graphen jeweils die Photoemissionsspektren in Abhängigkeit vom Detektionswinkel. Die unteren Graphen repräsentieren die experimentelle Bandstruktur, wie sie aus den Photoemissionsspektren nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode gewonnen wurden. Darüber hinaus wurden auch für diese Richtung Bandstrukturrechnungen angefertigt, die ebenfalls in den unteren Graphen der Abbildung 7.10 zu finden sind. Neben den schwarzen Linien, die das Ergebnis der Rechnung unverändert wiedergeben, stellen die grau gestrichelten Linien die um einen Korrekturwert verschobenen untersten sechs Zn3d-Bänder dar.



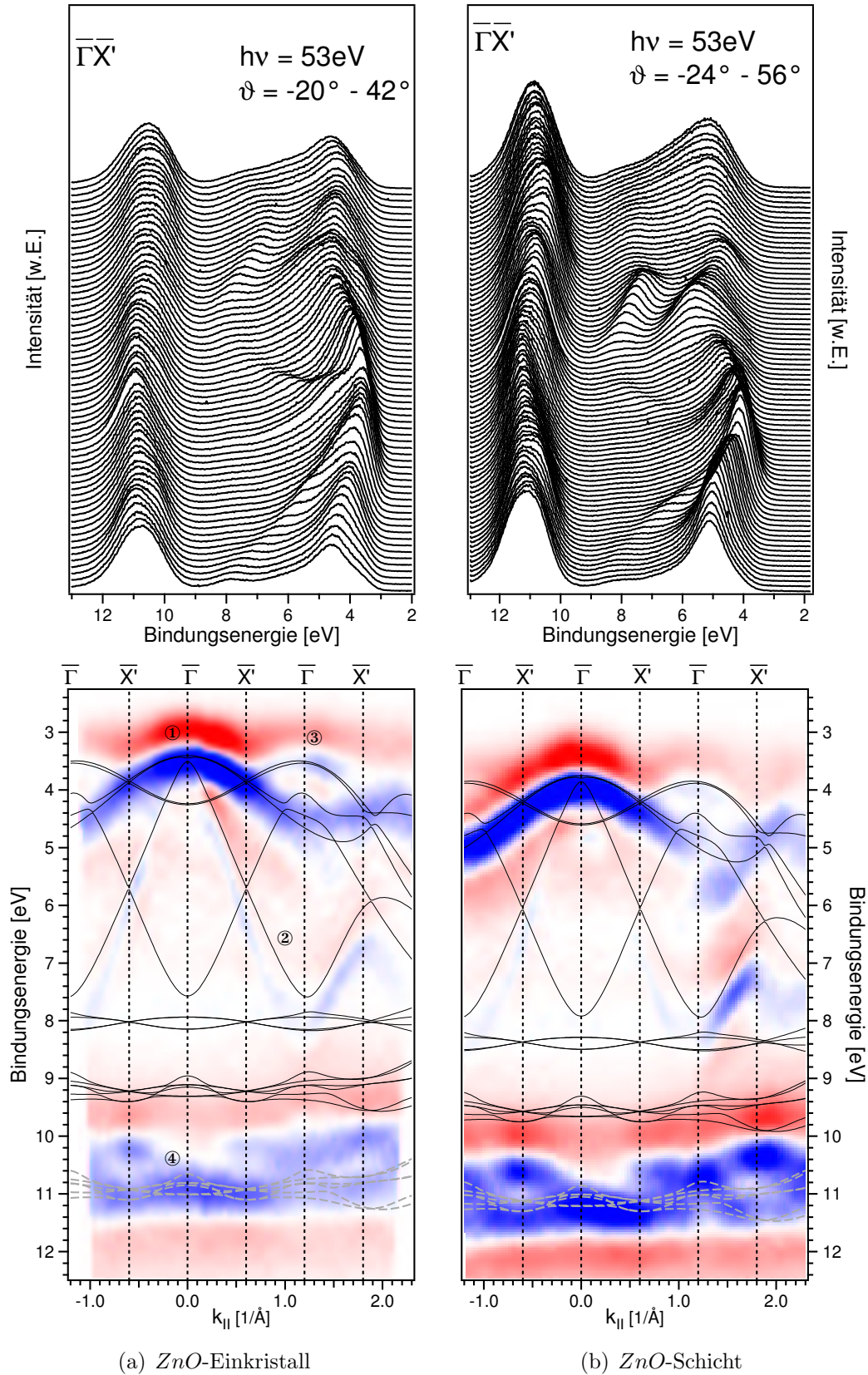


Abbildung 7.10: ARPES-Messungen an  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$  entlang der  $\Gamma X'$ -Richtung. Die oberen Abbildungen zeigen die aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit vom Detektionswinkel. Die unteren Abbildungen zeigen die Spektren nach der Umrechnung in den  $\mathbf{k}$ -Raum.

Wie schon im vorherigen Abschnitt festgestellt wurde, so bestechen die Messungen von Einkristall und  $ZnO$ -Schicht auch hier durch ihre starke Ähnlichkeit. Die Messungen zeigen auch die um den  $\Gamma_{00}$ -Punkt vorhergesagte Symmetrie. Im Folgenden werden die in Abbildung 7.10 numerierten, charakteristischen Strukturen kurz diskutiert.

- ① Der Verlauf des oberen Valenzbandes, welches die Dispersion der schweren Löcher widerspiegelt, wird durch die Rechnungen auch hier nahezu exakt wiedergegeben. Die effektive Masse der schweren Löcher in Richtung  $\Gamma A$  wurde zu  $m_{hh,\Gamma A} \approx 2.80m_0$  bestimmt. Damit ergibt sich eine leichte Anisotropie der Beweglichkeiten der Löcher zwischen der  $\Gamma A$ - und  $\Gamma M$ -Richtung, die aufgrund des Messfehlers von etwa 25% jedoch nicht überzubewerten ist.
- ② Während die Emission der leichten Löcher für den Einkristall über den gesamten Wertebereich im  $\mathbf{k}$ -Raum gut zu erkennen ist, fällt sie für die epitaktische Schicht innerhalb der ersten Oberflächen-Brillouin-Zone sehr schwach aus. Der qualitative Bandverlauf wird durch die Rechnungen sehr gut wiedergegeben. Im Vergleich zur Messung fallen jedoch die Krümmung des theoretischen Bandes sowie dessen Breite zu niedrig aus. So weist das theoretische Band bei seiner Wende am zweiten  $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Differenz von etwa  $0.6eV$  bezüglich der Messung auf. Die Ursache für dieses Verhalten ist auch hier in der zu hohen Lage der  $Zn3d$ -Bänder in der Rechnung zu sehen.
- ③ Im Gegensatz zur  $\Gamma M$ -Richtung weisen die Bänder der abgespaltenen Löcher am zentralen  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Minimum und am jeweils nächstgelegenen  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Maximum auf. Damit scheint der  $\Gamma$ -Punkt für die Bänder der abgespaltenen Löcher ein Sattelpunkt im reziproken Raum zu sein. Darüber hinaus ist eine Emission dieser Bänder erst außerhalb der ersten Oberflächeneinheitszellen zu beobachten.
- ④ Die  $Zn3d$ -Bänder zeigen auch für die  $\Gamma X'$ -Richtung eine ausgeprägte Dispersion mit einer Bandbreite von  $1.4eV$ . Am  $\Gamma$ -Punkt ist dabei ebenfalls eine starke Kontraktion der Bänder um etwa  $0.4eV$  zu beobachten. Die Differenz zwischen der gemessenen und gerechneten Bindungsenergie der  $Zn3d$ -Bänder liegt bei  $\Delta E_{b,Zn3d} \approx 1.75eV$ . In den unteren Graphen der Abbildung 7.10 wurden daher die untersten  $Zn3d$ -Bänder um diesen Korrekturfaktor verschoben und als grau gestrichelte Linie dargestellt. Im Gegensatz zur  $\Gamma X$ -Richtung zeigt der Vergleich zur gemessenen Dispersion keine besondere Übereinstimmung.

## 7.2.4 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Abschnitt 7.2 wurden erstmals winkelaufgelöste Photoemissionsspektren einer  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche vorgestellt. Dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messungen an hydrothermal gezüchteten  $ZnO$ -Einkristallen und MOMBE-gewachsenen, heteroepitaktischen  $ZnO$ -Schichten. Ein Vergleich verschiedener theoretischer Ansätze zeigte, dass LDA+SIC-Rechnungen die Messungen quantitativ und qualitativ am besten widerspiegeln.

Für die Messung der parallelen Impulskomponenten entlang  $\Gamma X$  und  $\Gamma X'$  zeigte sich eine gute Übereinstimmung des oberen Valenzbandes mit GGA-Rechnungen. Insbesondere ist festzustellen, dass alle Bandstrukturen auf Volumenzustände zurückgeführt werden können. Die von Ivanov und Pollmann [30,43] am  $X$ -Punkt vorhergesagten und in Abbildung 2.7 gezeigten Oberflächenzustände konnten experimentell nicht nachgewiesen werden.

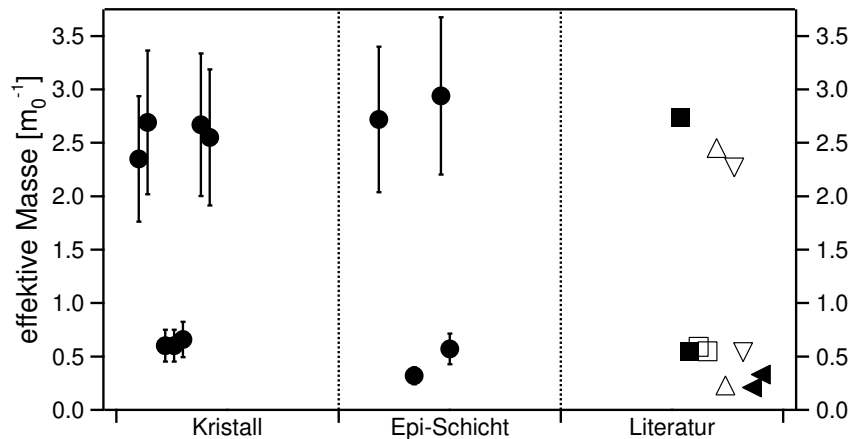


Abbildung 7.11: Vergleichende Darstellung der effektiven Massen der Löcher in  $ZnO$ . Neben den experimentellen Werten des  $ZnO$ -Einkristalls und der heteroepitaktischen Schicht in der linken beziehungsweise mittleren Spalte werden Literaturwerte der folgenden Quellen dargestellt: ■ [271], □ [298], △ LDA- [278], ▽ GGA [278], ◀ LDA+U [278].

Mit Hilfe der gemessenen Bandstrukturen konnten die effektive Massen der Löcher näherungsweise bestimmt werden. Der Fehler dieser Methode wird aufgrund der subjektiven Auswahl der Anpassungspunkte des Bandverlaufes auf etwa 25% geschätzt. Jedoch weisen auch verschiedene theoretische Arbeiten in den Werten der effektiven Masse der Löcher eine sehr hohe Schwankung untereinander auf [271,278,298]. Abbildung 7.11 zeigt eine vergleichende Übersicht von experimentell bestimmten Werten und Literaturangaben über die effektive Massen der Löcher von Zinkoxid.

### 7.3 BANDSTRUKTUR VON $ZnO(0001)$

Erste winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an  $ZnO(0001)$  wurden von Göpel et al. [73] vorgestellt. Diese zeigen, dass einzelne Strukturen der Valenzbandemission von der Art der Oberflächenterminierung abhängen. Eine umfangreiche Studie zur elektronischen Struktur von  $ZnO(0001)$  liefert Girard et al. [72]. Mittels winkelaufgelöster Photoemission wird hier die Dispersion der Valenzbänder entlang der vier Hauptsymmetrierichtungen  $\Gamma A$ ,  $\overline{\Gamma M}$ ,  $\overline{\Gamma K}$  und  $\overline{KM}$  untersucht.

Bisherige Studien zur Bestimmung der elektronischen Struktur von  $ZnO(0001)$  konzentrieren sich jedoch auf Messungen an Einkristalloberflächen. Im folgenden Kapitel werden erstmals vergleichend winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an heteroepitaktisch gewachsenen  $ZnO(0001)$ -Schichten präsentiert. Dabei wurde eine mittels MOMBE gewachsene, heteroepitaktische  $ZnO$ -Schicht auf  $SiC(0001)$  verwendet, deren Präparation in Abschnitt 6.2 ausführlich diskutiert wurde. Als Referenzprobe dient ein hydrothermal gezüchteter Einkristall, der von der Firma MaTeck bezogen wurde. Die Oberfläche des Einkristalls war von Werk aus (0001)-orientiert und wurde für die Messungen durch mehrmaliges Sputtern mit Argon und Heizen auf  $T_S \approx 700^\circ\text{C}$  präpariert.

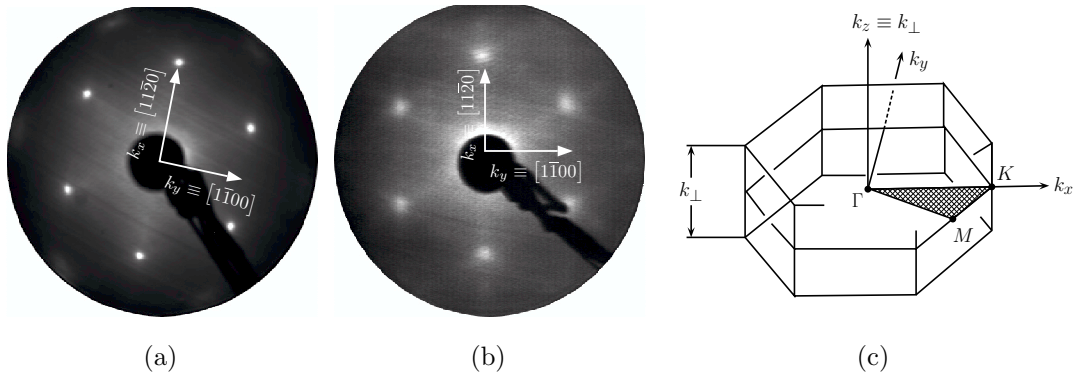


Abbildung 7.12: *Bestimmung der Orientierung der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche während der ARPES-Messung: a) LEED-Messung (96.0eV) an einem in-situ präparierten  $ZnO(0001)$ -Einkristall. b) LEED-Messung (96.0eV) an einer MOMBE gewachsenen  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Schicht auf  $SiC(0001)$ , c) 2D und 3D Brillouin-Zone der  $ZnO(0001)$ -Oberfläche.*

Ein Maß für die kristalline Qualität der vermessenen Oberflächen liefern die in Abbildung 7.12 gezeigten LEED-Bilder. Aus ihnen kann auch die Orientierung der Probe, also die Messgeometrie abgeleitet werden. Zur Übersicht ist in Abbildung 7.12c die Projektion der Oberfläche-Brillouin-Zone der  $ZnO(0001)$ -Fläche inner-

halb der Volumen-Brillouin-Zone von  $ZnO$  dargestellt. Die Richtungen der ARPES-Messungen in den folgenden Abschnitten stimmen dabei mit der  $k_z$ - und der  $k_y$ -Achse des Koordinatensystems überein.

### 7.3.1 $k_\perp$ Messung entlang $\Gamma A$

In der Volumen-Brillouin-Zone von Zinkoxid stellt die  $\Gamma A$ -Richtung mit einer Länge von  $0.598\text{\AA}^{-1}$  die kürzeste Hochsymmetrielinie dar. Die Messung der  $\Gamma A$ -Richtung erfolgte für  $ZnO(0001)$  in Normalemission im EDC-Modus. Bei konstanter Position des Detektors wurde also lediglich die Anregungsenergie schrittweise variiert. Für den verwendeten Anregungsenergiebereich von  $20\text{eV}$  bis  $90\text{eV}$  ergibt sich nach Gleichung (3.34) eine Abtastlänge von  $2.50\text{\AA}^{-1}$  im reziproken Raum. Dabei wurden zum einen Endzustände angenommen, deren Dispersion durch quasi-freie Elektronen beschrieben werden kann. Diese Annahme ist durch die Verwendung relativ hoher Anregungsenergien gerechtfertigt. Zum anderen wurde ein inneres Potential von  $V_0 = 12.47\text{eV}$  angesetzt. Abbildung 7.13 stellt die Lage der Anfangszustände im reziproken Raum für die  $\Gamma A$ -Messung schematisch dar.

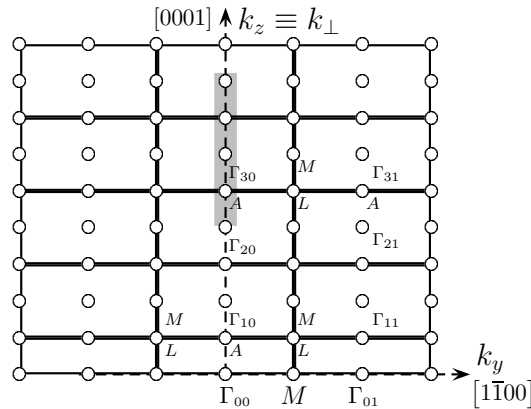


Abbildung 7.13: Schnitt durch das reziproke Gitter in der  $(k_z, k_y)$ -Ebene. Die Anfangszustände für eine direkte Emission, bei Anregungsenergien von  $20\text{eV}$  bis  $90\text{eV}$ , liegen im grau markierten Bereich.

## Messungen und Diskussion

Die Ergebnisse der  $k_\perp$ -Messung entlang  $\Gamma A$  sind in Abbildung 7.14 zu sehen. In der linken Spalte befinden sich die Daten des  $ZnO$ -Einkristalls, in der rechten Spalte die Daten der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht. Dabei zeigen die oberen Graphen jeweils die Photoemissionsspektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie.

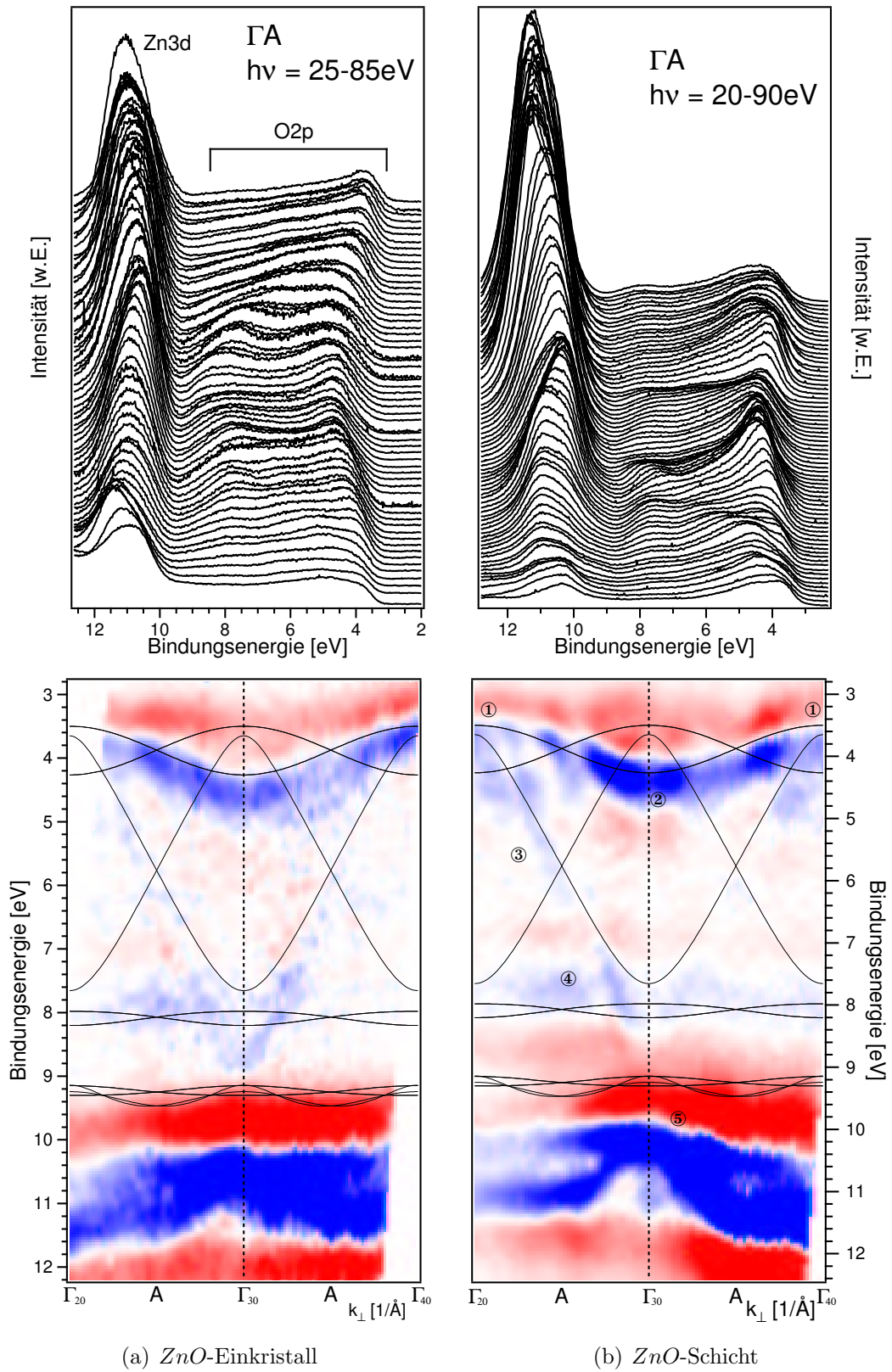


Abbildung 7.14: ARPES-Messungen an ZnO(0001) entlang der  $\Gamma A$ -Richtung. Die oberen Abbildungen zeigen die in Normalemission aufgenommenen Spektren. Die unteren Abbildungen zeigen die Spektren nach der Umrechnung in den  $k$ -Raum. Die nummerierten, charakteristischen Strukturen werden im Text diskutiert.

Die unteren Graphen repräsentieren die experimentelle Bandstruktur, wie sie aus den Photoemissionsspektren nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode gewonnen wurden. Darüber hinaus wurden in den unteren Graphen die von Volker Eyert nach der GGA-Methode bestimmten, theoretischen Bandverläufe zusätzlich dargestellt. Aus Abbildung 7.13 ist zu erkennen, dass sich die Messung über drei Brillouin-Zonen erstreckt. Daher wurden die theoretischen Bandverläufe zur Darstellung jeweils am  $\Gamma$ - und am  $A$ -Punkt gespiegelt.

Ein erster Blick auf die Ergebnisse offenbart eine starke Ähnlichkeit zwischen epitaktischer Schicht und Einkristall im oberen Valenzband. So zeigen beide Proben eine starke Dispersion in diesem Bindungsenergiebereich. Darüber hinaus lassen sich in Abbildung 7.14 die folgenden charakteristischen Strukturen für beide Proben beobachten:

- ① Beide Proben weisen am  $\Gamma_{30}$ -Punkt ein Minimum im obersten Valenzband auf, wobei der Bandverlauf symmetrisch um diesen Punkt ist. Das durch die Rechnung bestimmte Maximum des obersten Valenzbandes kann am  $\Gamma_{20}$ - und  $\Gamma_{40}$ -Punkt beobachtet werden und liegt bei einer Bindungsenergie von  $E_{VBM} \approx 3.4eV$ . Durch eine Spiegelung der Bänder in die Brillouin-Zone um  $\Gamma_{30}$  ließe sich der berechnete Bandverlauf rekonstruieren. Die effektive Masse der schweren Löcher wurde mit Gleichung (7.2) durch die Krümmung des obersten Valenzbandes zu  $m_{hh} \approx 3.08m_0$  bestimmt.
- ② Das Band der abgespaltenen Löcher kann für die vorliegenden Messungen nur am  $\Gamma_{30}$ -Punkt beobachtet werden. Die Aufspaltung zum obersten Valenzband beträgt  $\Delta E_b \approx 0.7eV$ . Im Gegensatz zur Messung an der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche steigt die Bindungsenergie dieses Bandes mit zunehmendem  $\mathbf{k}$ -Wert. Dieser Verlauf spiegelt sich auch in den Bandstrukturrechnungen wider und ist qualitativ unabhängig von der Art der Rechnung [70, 278, 292].
- ③ Das Band der leichten Löcher wird in den Messungen gut aufgelöst und weist von allen Strukturen im Valenzband die stärkste Dispersion auf. Es ist jedoch nur in den Brillouin-Zonen um die  $\Gamma_{20}$ - und  $\Gamma_{40}$ -Punkte zu beobachten. Am Rand der jeweiligen Brillouin-Zone, also am  $A$ -Punkt, scheint dieses Band in das unterste O2p-Band überzugehen.

Letzteres Band weist am  $\Gamma_{30}$ -Punkt ein Minimum auf. Die Rechnungen geben auch den Verlauf dieses Bandes qualitativ gut wieder, unterschätzen jedoch die energetische Lage des Minimums um etwa  $0.35eV$ . Diese Diskrepanz lässt sich, wie schon in Abschnitt 7.2.1 beschrieben wurde, durch die fehlerhafte

Lage der  $Zn3d$ -Bänder in der GGA-Rechnung erklären. Durch eine Spiegelung der Bänder an den  $A$ -Punkten ließe sich auch hier der vollständige, berechnete Bandverlauf konstruieren. Die effektive Masse der leichten Löcher wurde mit Gleichung (7.3) durch die Krümmung des Bandes zu  $m_{hh} \approx 0.27m_0$  bestimmt.

- ④ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b = 7.8eV$  ist eine dispersionslose Emission zu beobachten. Diese Struktur tritt in den Messungen an der heteroepitaktischen Schicht wesentlich stärker hervor als in denen am Einkristall. Eine solche dispersionslose Struktur kann mehrere Ursachen haben. Denkbar wäre die Emission aus einem Oberflächenzustand oder eine indirekte Emission aus Bereichen hoher Zustandsdichte.

Girard et al. [72] finden in ihren Messungen ebenfalls einen dispersionslosen Zustand bei gleicher Bindungsenergie und führen diesen auf den von Ivanov [30, 43] berechneten Zustand der rückseitigen Bindungen an der Oberfläche zurück. Laut Abbildung 2.8 existiert dieser Zustand aber hauptsächlich am Rand der Brillouin-Zone. Da in Normalemission  $k_{\parallel} = 0.0\text{\AA}^{-1}$  gilt, kann eine Emission dieses Oberflächenzustandes nur als indirekte Emission beobachtet werden. Der dafür notwendige reziproke Gittervektor parallel zur Oberfläche könnte zum Beispiel durch die Facettierung der Oberfläche bereitgestellt werden.

Ozawa et al. [262, 263] finden in Messungen an der  $ZnO(10\bar{1}0)$ -Oberfläche ebenfalls einen dispersionslosen Zustand bei einer Bindungsenergie von  $E_b = 7.8eV$ . Dieser wird weder durch eine Sauerstoffatmosphäre noch durch das Abscheiden von Kalium beeinflusst. Daher führen Sawada et al. diesen Zustand auf eine indirekte Emission von Volumenbändern zurück. Diese Erklärung scheint auch im vorliegenden Fall sehr wahrscheinlich, denn selbst nach mehreren Tagen in der Analysationskammer konnte der Zustand unverändert beobachtet werden.

- ⑤ Bei einer Bindungsenergie von  $E_b = 11.0eV$  liegen die  $Zn3d$ -Bänder. Diese lassen sich in zwei Bereiche unterteilen, welche einen Bindungsenergieunterschied von  $\Delta E_b \approx 1.0eV$  aufweisen. Am  $\Gamma_{30}$ -Punkt liegt eine Kontraktion dieser Bänder vor. Diese fällt für die epitaktische  $ZnO$ -Schicht wesentlich stärker aus als für den Einkristall. Analog zur Diskussion im Fall der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche in Abschnitt 7.2.1 zeigt sich auch hier der größte Unterschied zwischen Rechnung und Messung.



Die in den Punkten ①, ② und ③ der obigen Aufzählung beschriebenen Messungen der oberen Valenzbänder representieren innerhalb einer Brillouin-Zone jeweils nur die Hälfte der durch die Rechnungen hervorgesehenen Volumenbandemissionen. Eine solche, systematische Auslöschung bestimmter Emissionen deutet auf einen symmetriebedingten Auswahlregeleffekt hin [295, 297, 299].

Ist dies der Fall, so sollte eine Variation der Messgeometrie hinsichtlich der Polarisationsrichtung des Lichtes zu einer komplementären Emission entlang der gemessenen Richtung im reziproken Raum führen. Für die oben beschriebenen  $k_{\perp}$ -Messungen entlang der  $\Gamma A$ -Richtung lag die Polarisationsrichtung des Synchrotronlichtes in der  $k_z k_y$ -Ebene. Für die in Abschnitt 7.2.3 vorgestellten  $k_{\parallel}$ -Messungen liegt die Polarisationsrichtung des Synchrotronlichtes in der  $k_z k_x$ -Ebene, also orthogonal zur  $k_z k_y$ -Ebene. Wie aus Abbildung 7.9 zu erkennen ist, representieren die gemessenen Volumenbandemissionen hierbei im Bereich kleiner  $k_{\parallel}$ -Werte, also für  $\overline{X'}\overline{\Gamma X'}$  ebenfalls die Bandstruktur entlang  $\Gamma A$ . Abbildung 7.15 stellt die entsprechenden Messungen vergleichend gegenüber, wobei jeweils die nach der GGA-Methode berechnete Volumenbandstruktur den Messungen überlagert wurde. Dieser Vergleich

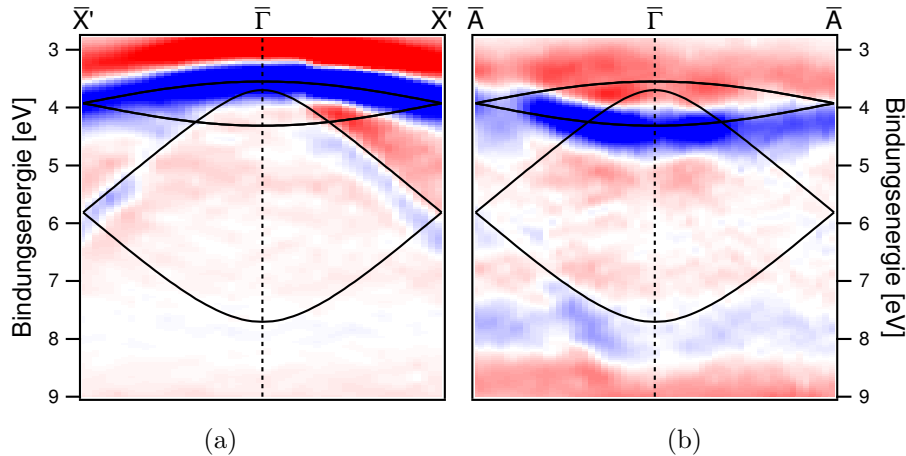


Abbildung 7.15: Systematische Auslöschung entlang der  $\Gamma A$ -Richtung im oberen Valenzband von  $ZnO$ . a)  $k_{\parallel}$ -Messung in  $\overline{X'}\overline{\Gamma X'}$ -Richtung an  $ZnO(11\overline{2}0)$ , b)  $k_{\perp}$ -Messung in  $\Gamma A$ -Richtung an  $ZnO(0001)$ .

bestätigt die Vermutung eines Auswahlregeleffektes als Ursache der systematischen Auslöschung. Liegt die Polarisationsrichtung in der  $k_z k_x$ -Ebene, so erscheinen in den Messungen hauptsächlich die Bänder der schweren und leichten Löcher. Liegt die Polarisationsrichtung hingegen in der  $k_z k_y$ -Ebene, so erscheinen in den Messungen hauptsächlich Emissionen der abgespaltenen Löcher und des untersten  $O2p$ -Bandes. Innerhalb einer Brillouin-Zone sind diese Emissionen komplementär, ergeben also in der Summe die komplette, berechnete Bandstruktur.

### 7.3.2 $k_{\parallel}$ Messung entlang $\overline{\Gamma M}$

Wie man aus Abbildung 7.12c erkennen kann, liegt die  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung auf einer zur  $k_y$ -Achse äquivalenten Achse. Diese stellt eine der beiden Hauptsymmetrierichtungen der Oberflächeneinheitszelle der  $ZnO(0001)$ -Oberfläche dar. Dabei befindet sich der  $\overline{M}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone direkt über dem  $M$ -Punkt der Volumen-Brillouin-Zone und weist einen Abstand von  $\overline{\Gamma M} = 1.116\text{\AA}^{-1}$  auf.

Die Messung der  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung erfolgte durch Aufnahme von EDC-Spektren unter Variation des Detektionswinkels innerhalb der  $k_z k_y$ -Ebene. Die Probe wurde im Fall der epitaktischen Schicht so orientiert, dass die  $k_z k_y$ -Ebene parallel zur Polarisation des einfallenden Lichtes liegt. Die Anregungsenergie wurde mit  $h\nu = 53\text{eV}$  so gewählt, dass die  $k_{\perp}$ -Komponente in Normalemission den  $\Gamma$ -Punkt erreicht. Verändert man nun den Detektionswinkel bei einer konstanten Anregungsenergie, so liegen die Anfangszustände im reziproken Raum auf einer Kreisbahn. Abbildung 7.16 verdeutlicht diesen Zusammenhang schematisch. Für kleine Auslenkungen kann die Lage der Anfangszustände als linear angenommen werden. Für Messungen bei größeren Auslenkungen führt die Kreisbahn jedoch zu erheblichen Abweichungen in der Lage der Anfangszustände bezüglich der  $\Gamma X$ -Richtung. Diese müssen bei der Interpretation der gemessenen Bandstruktur und bei der Berechnung der theoretischen Bandstruktur entsprechend berücksichtigt werden.

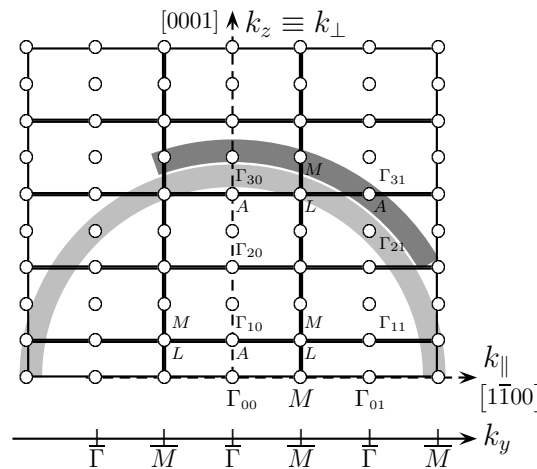


Abbildung 7.16: Schnitt durch das reziproke Gitter in der  $(k_z, k_y)$ -Ebene. Die Lage der Anfangszustände für eine direkte Emission bei einer Anregungsenergie von 40 eV und 53 eV sind durch den hell- bzw. dunkelgrauen Bereich gekennzeichnet.

Der  $ZnO$ -Einkristall wurde mit einem Toroid-Analysator<sup>46</sup> vermessen. Dieser liefert aufgrund seines 2D-Detektors per se eine Winkel-Matrix<sup>47</sup> als Ergebniss. Um die Messungen dennoch vergleichbar zu machen, wurden aus der Winkel-Matrix des Toroid-Analysators Einzelspektren generiert. Diese Einzelspektren wiederum wurden dann, ebenso wie die Messungen der ADES, durch die in Abschnitt 5.3 beschriebene Methode in den  $\mathbf{k}$ -Raum umgerechnet. Die Anregungsenergie der Toroidmessungen liegt mit  $h\nu = 40\text{eV}$  tiefer als die der ADES-Messungen. Der Radius der entsprechenden Kreisbahn der Anfangszustände im reziproken Raum fällt somit auch kleiner aus. Dieser Zusammenhang wird ebenfalls in Abbildung 7.16 dargestellt.

Um die Messungen mit der Theorie vergleichen zu können, wurden, speziell für diese Arbeit, Bandstrukturechnungen entlang sphärischer Pfade durch die Brillouin-Zone durchgeführt. Die Rechnungen wurden von V. Eyert angefertigt und basieren auf der in Abschnitt 7.2.1 auf Seite 139 beschriebenen Methode. Der Umstand zweier verschiedener Anregungsenergien wurde in den Rechnungen berücksichtigt.

### Messungen und Diskussion

Abbildung 7.17 fasst die  $k_{\parallel}$ -Messungen entlang  $\overline{\Gamma M}$  zusammen. In der linken Spalte befinden sich die Daten des  $ZnO$ -Einkristalls, in der rechten Spalte die Daten der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht. Dabei zeigen die oberen Graphen jeweils die Photoemissionsspektren in Abhängigkeit vom Detektionswinkel. Die unteren Graphen repräsentieren die experimentelle Bandstruktur, wie sie aus den Photoemissionsspektren nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode gewonnen wurden. Darüber hinaus wurde in den unteren Graphen der gemessenen Bandstruktur die theoretische Bandstruktur überlagert.

Ein erster Blick auf die Ergebnisse in Abbildung 7.17 zeigt eine gewisse Ähnlichkeit der beiden Proben im Bandverlauf. So weisen beide Proben die zu erwartende Symmetrie um den  $\overline{\Gamma}$ -Punkt bei  $k_{\parallel} = 0.0\text{\AA}^{-1}$  auf. Jedoch zeigt gerade der Vergleich von Rechnung und Messung auch einige Unterschiede. Im Folgenden werden die in Abbildung 7.17 numerierten, charakteristischen Strukturen der O2p-artigen Valenzbänder in  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung mit Hilfe der theoretischen Rechnungen vergleichend für den Einkristall und die epitaktische  $ZnO$ -Schicht diskutiert.

<sup>46</sup>Dies ist ein spezieller Analysator, der die zeitgleiche Detektion von Elektronen aus einem Winkelbereich von  $\pm 90^\circ$  um die Oberflächennormale erlaubt [300]. Diese Messungen wurden in Kooperation mit der LaTrobe-University, Melbourne und der Universität Erlangen am Berliner Synchrotron BESSY-II durchgeführt.

<sup>47</sup>Siehe Abschnitt 5.3 auf Seite 65.

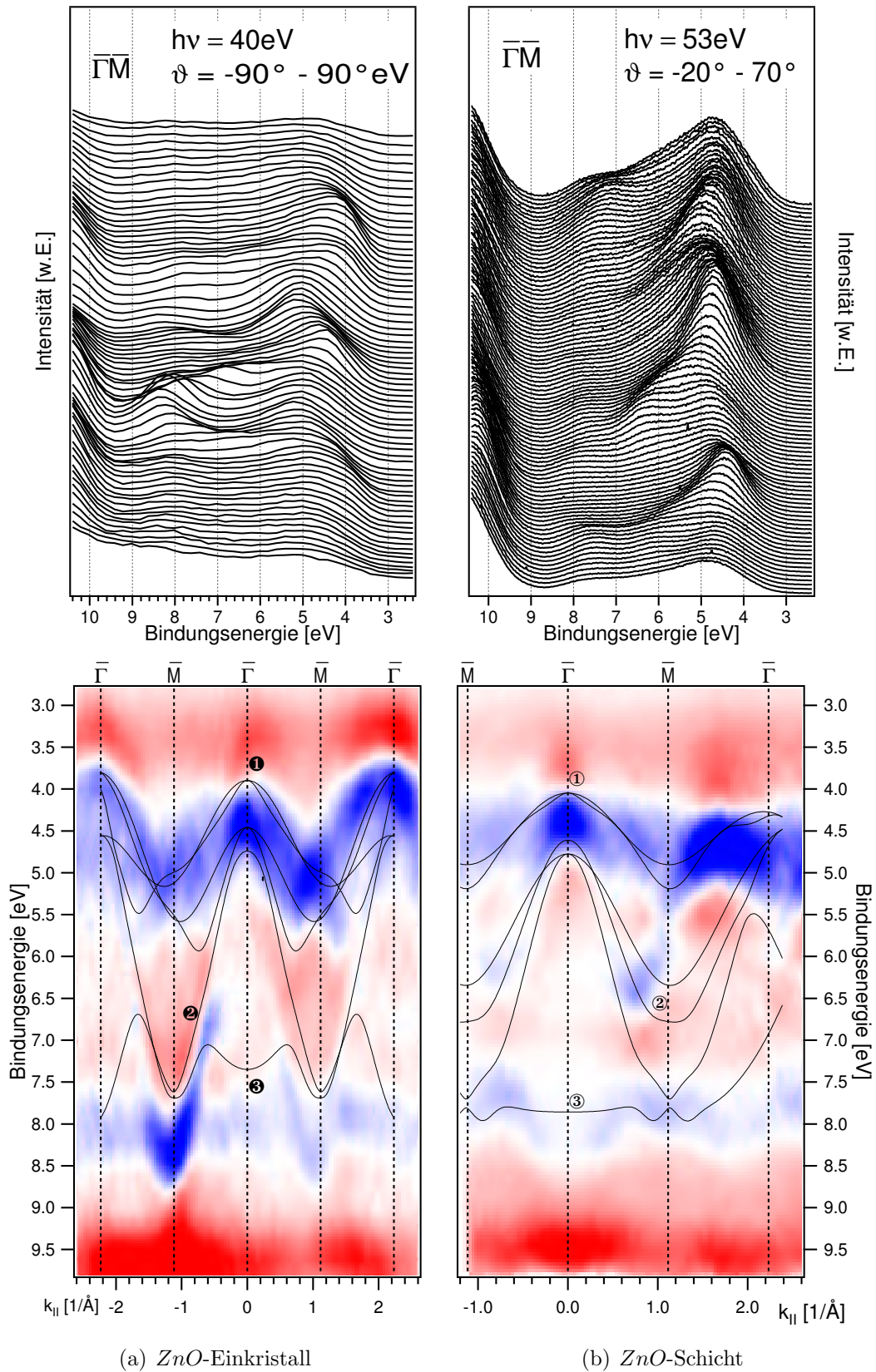


Abbildung 7.17: ARPES-Messungen an ZnO(0001) entlang der  $\Gamma\bar{M}$ -Richtung. Die oberen Abbildungen zeigen die Spektren in Abhängigkeit vom Detektionswinkel. Die unteren Abbildungen zeigen die Spektren nach der Umrechnung in den  $\mathbf{k}$ -Raum. Die nummerierten, charakteristischen Strukturen werden im Text diskutiert.

- ① Wie schon im vorangegangenen Abschnitt 7.3.1 zu sehen war, liegt die maximale Bindungsenergie am  $\Gamma_{30}$ -Punkt bei  $E_b \approx 4.0\text{eV}$ . Sowohl der Einkristall (❶), als auch die epitaktische Schicht (①) zeigen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei  $k_{\parallel} = 0.0\text{\AA}^{-1}$  ein Maximum im Bandverlauf. Auch wird die experimentell gemessene Dispersion der obersten Valenzbänder in der Nähe dieses  $\bar{\Gamma}$ -Punktes gut durch die Rechnungen wiedergegeben. Im weiteren Verlauf der obersten Valenzbänder treten jedoch einige Unterschiede zwischen Rechnung und Messung auf.

So stimmt der mit ❶ gekennzeichnete Verlauf der theoretischen Bänder beim  $ZnO$ -Einkristall sowohl qualitativ, als auch bezüglich der Bandbreite gut mit den Messungen überein. Die gemessenen Maxima im Valenzband an den benachbarten  $\bar{\Gamma}$ -Punkten werden exakt wiedergegeben.

Der mit ① gekennzeichnete Verlauf der theoretischen Bänder bei der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht weicht dagegen von den Messungen ab. Zwar wird das Minimum am  $\bar{M}$ -Punkt gut wiedergegeben, das bei  $k_{\parallel} = 1.6\text{\AA}^{-1}$  gemessene Maximum erscheint in den Rechnungen jedoch erst kurz vor dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

- ❷ Der Verlauf der stark dispergierenden Bänder der abgespaltenen Löcher wird für den  $ZnO$ -Einkristall durch die Rechnungen qualitativ sehr gut widergespiegelt. Sowohl das Maximum am zentralen  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als auch die Minima an den  $\bar{M}$ -Punkten stimmen exakt überein. Unterschiede zwischen Rechnung und Messung existieren hinsichtlich der Bandbreite und damit einhergehend in der Stärke der Dispersion. So unterschätzen die Rechnungen die Bandbreite um etwa  $0.5\text{eV}$ . Diese Diskrepanz wird durch den starken Einfluss der  $Zn3d$ -Bänder auf das obere Valenzband in den GGA-Rechnungen verursacht.

- ② Die stark dispergierenden Bänder der abgespaltenen Löcher sind für die epitaktische  $ZnO$ -Schicht in den Messungen nicht zu beobachten. Dafür zeigen sich deutliche Minima der mittleren  $O2p$ -Valenzbänder bei einer Bindungsenergie von  $E_b = 6.4\text{eV}$  und reziproken Gittervektoren von  $k_{\parallel} = \pm 0.8\text{\AA}^{-1}$ . Aus den Rechnungen ergeben sich diese Minima erst an den  $\bar{M}$ -Punkten. Die Ursache dieser Diskrepanz, wie auch derjenigen unter Punkt ①, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Beschaffenheit der Oberfläche der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht. Wie in Abschnitt 6.2.2 gezeigt wurde, weisen die heteroepitaktischen (0001)-orientierten Oberflächen von  $ZnO$  eine starke Facettierung auf. Mit steigendem Detektionswinkel, also steigenden Werten von  $k_{\parallel}$ , ist somit auch ein zunehmender Einfluss der  $(10\bar{1}2)$ -orientierten Facettenflächen zu erwarten.

- ③ Sowohl die epitaktische Schicht (③), als auch der  $ZnO$ -Einkristall (③) zeigen bei einer Bindungsenergie von  $E_b \approx 7.8eV$  ein Band mit geringer Dispersion. Auch dieses Band wird durch die Rechnungen vorhergesagt. Im Fall des Einkristalls (③) liegen die Rechnungen jedoch bei einer Bindungsenergie, die etwa  $0.5eV$  geringer ist als die experimentell bestimmte Lage des Bandes. Im Fall der epitaktischen Schicht (③) hingegen stimmt zwar die energetische Lage von Messung und Theorie überein, nicht jedoch die Bandbreite. Die Dispersion des Bandes in den Messungen ist wesentlich stärker als es die Rechnungen vorhersagen.

### 7.3.3 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Abschnitt 7.3 wurden erstmals vergleichende, winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an einer heteroepitaktisch gewachsenen  $ZnO(0001)$ -Oberfläche vorgestellt. Als Referenz diente dabei ein hydrothermal gezüchteter, (0001)-orientierter  $ZnO$ -Einkristall. In den  $k_{\perp}$ -Messungen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messungen an der epitaktischen Schicht und dem Einkristall. Aus dem Vergleich der Messungen mit GGA-Bandstrukturechnungen ließ sich neben den direkten Emissionen der Volumenbänder auch eine indirekte Emission bestimmen. Diese weist eine Bindungsenergie von  $E_b = 7.8eV$  auf.

Für die Messung der parallelen Impulskomponente entlang  $\overline{\Gamma M}$  zeigte sich für den  $ZnO$ -Einkristall eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment. Im Fall der epitaktischen Schicht führt die starke Facettierung der Oberfläche mit steigenden Werten von  $k_{\parallel}$  zu einer Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment.

Insbesondere ist festzuhalten, dass alle gemessenen Bandstrukturen auf Volumenzustände zurückgeführt werden können. Die in theoretischen Arbeiten vorhergesagten Oberflächenzustände konnten experimentell nicht verifiziert werden.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch *die Präparation und Charakterisierung einkristalliner, heteroepitaktischer ZnO-Schichten* ein tieferes Verständnis der elektronischen und morphologischen Eigenschaften von ZnO-Grenzflächen sowie reiner ZnO-Oberflächen zu erlangen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst eine Ultrahochvakuum-Depositionskammer zur metallorganischen Molekularstrahlepitaxie (MOMBE) von Zinkoxid aufgebaut. Diese MOMBE-Kammer ist Teil eines komplexen UHV-Systems aus verschiedenen Präparations- und Analysekamern, und erlaubt somit eine umfangreiche in-situ Analytik der zu untersuchenden ZnO-Proben. Die MOMBE-Methode zur Abscheidung von ZnO wurde dabei bewußt anderen Verfahren vorgezogen, da sie die Präparation qualitativ hochwertiger, epitaktischer Schichten bei vergleichsweise niedrigen Kosten erlaubt.

In dieser Arbeit wurden drei heteroepitaktische Grenzflächen von Zinkoxid untersucht. Als Substratmaterial kamen dabei Aluminiumoxid ( $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ), Siliciumcarbid ( $6H-SiC(0001)$ ) und Kupferindiumdisulfid ( $CuInS_2(112)$ ) zum Einsatz. Die morphologischen und elektronischen Eigenschaften der Proben wurden dabei mittels der in-situ Methoden der niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) beziehungsweise Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht. Als ex-situ Methoden kamen Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich dabei wie folgt zusammenfassen:

### *ZnO auf $Al_2O_3(1\bar{1}02)$*

- Zinkoxid wächst unter den gewählten Präparationsbedingungen auf  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  mit einer Wachstumsrate von  $R = 100nmh^{-1}$  als qualitativ hochwertige Schicht in der  $(11\bar{2}0)$ -Orientierung auf. Die Epitaxierelationen lauten:

$$\begin{aligned} ZnO(11\bar{2}0) &\parallel Al_2O_3(1\bar{1}02), \\ ZnO[0001] &\parallel Al_2O_3[\bar{1}101] \text{ sowie} \\ ZnO[1\bar{1}00] &\parallel Al_2O_3[11\bar{2}0], \end{aligned}$$

und wurden direkt aus den LEED-Messungen bestimmt.

- Die Gitterfehlانpassung wurde ebenfalls aus den LEED-Messungen bestimmt. Sie beträgt  $f = -1.87\%$  parallel zur  $[0001]$ -Richtung des Zinkoxids und  $f = -15.06\%$  senkrecht zu dieser Richtung. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Strukturdaten [163].

- Durch photoelektronenspektroskopische Messungen wurde gezeigt, dass Zinkoxid stöchiometrisch aufwächst und im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit keine Verunreinigungen enthält.
- Eine im  $O1s$ -Spektrum beobachtete zweite Komponente konnte in Übereinstimmung mit der Fachliteratur [29, 194] als Oberflächenkomponente identifiziert werden und ließ sich durch Heizen bei  $600^\circ\text{C}$  entfernen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es sehr wahrscheinlich, dass sowohl Hydroxid [28] als auch eine als *dumbbell* bezeichnete Sauerstoff-Defektstruktur [195, 196] die Ursache der zweiten Sauerstoffkomponente sind.
- Für ausgewählte heteroepitaktische  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ -Proben wurde erstmals die elektronische Bandstruktur mittels winkelaufgelöster Photoemission bestimmt. Ebenso wurde die elektronische Bandstruktur erstmals für einen in-situ, entlang der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche gespaltenen Einkristall gemessen.

Es konnte gezeigt werden, dass die auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  gewachsenen  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ -Schichten eine dem Einkristall äquivalente Bandstruktur aufweisen. Somit könnten MOMBE-gewachsene  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ -Schichten prinzipiell teure  $\text{ZnO}$ -Einkristalle im Studium der elektronischen Eigenschaften ersetzen. Die aus den Verläufen der Valenzbänder ermittelten effektiven Massen der Löcher stimmen für den  $\text{ZnO}$ -Einkristall und die epitaktische  $\text{ZnO}$ -Schicht ebenfalls gut überein.

Die beste Übereinstimmung im Vergleich der  $\mathbf{k}_\perp$ -Messungen mit verschiedenen theoretischen Bandstrukturechnungen ergab sich für SIC-LDA-Rechnungen von Vogel et al. [70]. Die im Rahmen dieser Arbeit von V. Eyert angefertigten GGA-Rechnungen zeigten nur für das obere Valenzband, nicht aber für die  $\text{Zn}3d$ -Zustände, eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Es konnten jedoch anhand dieser Rechnungen alle in den  $\mathbf{k}_\parallel$ -Messungen beobachteten Emissionen auf Volumenzustände zurückgeführt werden. Die von Ivanov und Pollmann [30, 43] am  $\bar{X}$ -Punkt vorhergesagten Oberflächenzustände ließen sich experimentell weder für den Einkristall noch für die heteroepitaktische Schicht nachweisen. Auch hier zeigt sich, dass die heteroepitaktischen  $\text{ZnO}$ -Schichten trotz eines gänzlich unterschiedlichen Präparationsansatzes die Eigenschaften von hydrothermal gezüchteten  $\text{ZnO}$ -Kristallen gut widerspiegeln. Die Tatsache, dass sich trotz unterschiedlichster Präparationsmethoden keine Oberflächenzustände beobachten ließen, motiviert eine Überarbeitung bisheriger theoretischer Modelle zur elektronischen Struktur der  $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche.



Durch dieses Experiment wurde somit gezeigt, dass sich mittels MOMBE energetisch und morphologisch, qualitativ hochwertige epitaktische  $ZnO$ -Schichten präparieren lassen. Darüber hinaus ergibt sich nunmehr durch die erstmalige experimentelle Bestimmung der Bandstruktur der  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberfläche ein vollständiges Bild der elektronischen Struktur von  $ZnO$  entlang aller natürlichen Spaltflächen dieses Materials. Des Weiteren könnten in zukünftigen Studien heteroepitaktisch gewachsene  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Oberflächen als äquivalenter Ersatz zu  $(11\bar{2}0)$ -orientierten, massiven Einkristallen verwendet werden.

#### **$ZnO$ auf $6H-SiC(0001)$**

- Zinkoxid wächst unter den gewählten Präparationsbedingungen mit einer Rate von  $R = 246 \text{ nm h}^{-1}$  auf  $6H-SiC(0001)$ . Dabei kommt es zu einer ausgeprägten Facettierung unter Ausbildung von  $\{10\bar{1}2\}$ -Oberflächen.
- Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die Bandanpassung der  $ZnO/6H-SiC(0001)$ -Grenzfläche experimentell bestimmt. Dabei konnte ein struktureller Grenzflächendipol von  $eD = 0.5 \text{ eV}$  ermittelt werden. Der Bandversatz im Valenz- und Leitungsband betrug  $\Delta E_V = 1.75 \text{ eV}$  beziehungsweise  $\Delta E_L = 1.33 \text{ eV}$ . Aufgrund dieser relativ schlechten Bandanpassung ist diese Grenzfläche nicht ohne weiteres für eine Anwendung als Halbleiterbauelement geeignet. Es wurden in dieser Arbeit jedoch verschiedene präparative Ansätze vorgeschlagen, um die Bandanpassung zu verbessern.
- Für ausgewählte heteroepitaktische  $ZnO(0001)$ -Proben wurde erstmals die elektronische Bandstruktur mittels winkelaufgelöster Photoemission bestimmt. Zum Vergleich wurde ebenfalls die elektronische Bandstruktur für einen in-situ, präparierten  $ZnO(0001)$ -Einkristall gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die auf  $6H-SiC(0001)$  gewachsenen  $ZnO(11\bar{2}0)$ -Schichten in den  $\mathbf{k}_\perp$ -Messungen eine dem Einkristall äquivalente Bandstruktur aufweisen. Die aus den Bandverläufen ermittelten effektiven Massen der Valenzbänder stimmen für den  $ZnO$ -Einkristall und die epitaktische  $ZnO$ -Schicht ebenfalls gut überein. Darüber hinaus konnten durch den Vergleich von Messung und Rechnung entlang der  $\Gamma A$ -Richtung symmetriebedingte Auswahlregeln in den Photoemissionsspektren beobachtet werden. Für die Messung der parallelen Impulskomponente entlang  $\overline{\Gamma M}$  zeigte sich für den  $ZnO$ -Einkristall eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment. Im Fall der epitaktischen  $ZnO$ -Schicht führt die starke Facettierung der Oberfläche mit steigenden Werten von  $k_\parallel$  jedoch zu einer Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment. Insbesondere ist festzuhalten, dass alle gemessenen Bandstrukturen der  $ZnO(0001)$ -Proben auf Volumenzustände zurückgeführt

werden konnten. Die in theoretischen Arbeiten vorhergesagten Oberflächenzustände ließen sich experimentell nicht verifizieren.

### *ZnO* auf *CuInS<sub>2</sub>*(112)

Durch die schrittweise in-situ Präparation und Analyse konnte erstmals ein zusammenhängendes Bild des intelligen Wachstums und der Bandanpassung der *CuInS<sub>2</sub>*-*ZnO*-Grenzfläche erstellt werden.

- Es wurde gezeigt, dass sich während der MOMBE-Abscheidung intrinsisch eine circa 8 Å dicke hexagonale *ZnS*-Pufferschicht ausbildet. Auf dieser Pufferschicht wächst dann Zinkoxid (0001)-orientiert, aber unverspannt auf. Die Orientierung wird dabei durch das Substrat über eine langreichweitige Gitteranpassung bestimmt.
- Die erstmalig im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Bandkantenanpassung der *CuInS<sub>2</sub>*(112)-*ZnO*-Grenzfläche zeigt einen sehr geringen Versatz innerhalb des Leitungsbandes. Damit eröffnet sich die Möglichkeit der in-situ Präparation effizienter Dünnschichtsolarzellen auf *CuInS<sub>2</sub>*-Basis ohne *CdS*-Puffer an der Grenzfläche zum Zinkoxid. Durch den Verzicht auf nasschemische Präparationsschritte könnte somit die Herstellung der Solarzellen in einem *inline*-Prozess gegenüber dem heutigen Stand der Technik wesentlich vereinfacht werden.

Generell lässt sich zusammenfassen, dass sich durch die Methode der metallorganischen Molekularstrahlepitaxie qualitativ hochwertige epitaktische und einkristalline *ZnO*-Schichten präparieren lassen. Die Eigenschaften des verwendeten Substratmaterials beeinflussen dabei wesentlich die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der jeweiligen Grenzfläche. Somit erfordert jede Grenzfläche eine individuelle Optimierung der Präparationsparameter.

Für zukünftige Arbeiten ist daher die Erweiterung der MOMBE-Methode durch die Entwicklung einer Wachstumsanalytik in Echtzeit zu empfehlen. Hierzu könnte sich neben der Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED) zum Beispiel auch Reflektrometrie als Analysemethode eignen.

Darüber hinaus sollte die gezielte p-Dotierung epitaktischer *ZnO*-Schichten einen wesentlichen Schwerpunkt zukünftiger Experimente darstellen. Die kontrollierte metallorganische Deposition erlaubt dabei durch die Verwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Precursoren und Dotierstoffe die gezielte Untersuchung der Dotierung.

## LITERATUR

- [1] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley, 1981.
- [2] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, 2001.
- [3] G. Bläser, Th. Rül, C. Diehl, M. Ulrich, and D. Kohl. Nanostructured semiconductor gas sensor to overcome sensitivity limitations due to percolation effects. *Physica A*, 266:218–223, 1999.
- [4] M. Penza, P. Aversa, G. Cassano, W. Wlodarski, and K. Kalantar-Zadeh. Layered SAW gas sensor with single-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, available online, 2007.
- [5] C.M. Ghimbeu, J. Schoonman, M. Lumbreras, and M. Siadat. Electrostatic spray deposited zinc oxide films for gas sensor applications. *Applied Surface Science*, 253:7483–7489, 2007.
- [6] Y.-P. Wang, W.-I. Lee, and T.-Y. Tseng. Degradation phenomena of multilayer ZnO-glass varistors studied by deep level transient spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 69:1807–1809, 1996.
- [7] G.D. Mahan, L.M. Lavinson, and H.R. Philipp. Theory of conduction in ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, 50:2799–2812, 1979.
- [8] M.H. Koch, M. Janos, R.N. Lamb, M.G. Sceats, and R.A. Minasian. All-fiber acoustooptic phase modulators using chemical vapordeposition zinc oxide films. *Journal of Lightwave Technology*, 16:472–476, 1998.
- [9] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D.C. Paine. Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32:242–247, 2007.
- [10] E.W. Forsythe, Y. Gao, L.G. Provost, and G.S. Tompa. Photoemission spectroscopy analysis of ZnO:Ga films for display applications. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17:1761–1764, 1999.
- [11] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, and T. Goto. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Applied Physics Letters*, 70:2230–2232, 1997.
- [12] D.-K Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, and J.-H. Yang. p-ZnO-n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 86:222101, 2005.
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287:1019, 2000.
- [14] C. Sudakar, J.S. Thakur, G. Lawes, R. Naik, and V.; Naik. Ferromagnetism induced by planar nanoscale CuO inclusions in Cu-doped ZnO films. *Physical Review B*, 75:054423, 2007.

- [15] S. Chakrabarti and B.K. Dutta. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, B112:269–278, 2004.
- [16] Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A.C. Dohnalkova, and Y. Wang. Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst. *Catalysis Today*, 77:79–88, 2002.
- [17] G.J. Hutchings, M.R.H. Sissiqui, A. Burrows, and C.J. Kiely. High-activity Au/CuO-ZnO catalysts for the oxidation of carbon monoxide at ambient temperature. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93:187–188, 1997.
- [18] L. Veleva, J. Chin, and B. del Amo. Corrosion electrochemical behavior of epoxy anticorrosive paints on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide. *Progress in Organic Coatings*, 36:211–216, 1999.
- [19] J. Morales, G.T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzales, R.C. Salvarezza, and A.J. Arvia. A comparative study on the pasivation and localized corrosion of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\alpha + \beta$  brass in borate buffer solutions containing sodium chloride – I. Electrochemical Data. *Corrosion Science*, 37:211–229, 1995.
- [20] T. Mitsuyu, S. Ono, and K. Wasa. Structure and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire. *Journal of Applied Physics*, 51:2464–2470, 1980.
- [21] Z.L. Wang. Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nano-generators. *MRS Bulletin*, 32:109–116, 2007.
- [22] C.W. Bunn. The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 47:835, 1935.
- [23] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98:041301, 2005.
- [24] A. Dagar, A. Krtschil, F. Bertram, S. Giemsch, T. Hempel, P. Veit, A. Diez, N. Oley-nik, R. Clos, J. Christen, and A. Krost. ZnO MOVPE growth: From local impurity impurity incorporation towards p-type doping. *Superlattices and Microstructures*, 38:245–255, 2005.
- [25] P. Fons, H. Tampo, A.V. Kolobov, M. Ohkubo, S. Niki, J. Tominaga, R. Carboni, F. Boscherini, and S. Friedrich. Direct observation of nitrogen location in molecular beam epitaxy grown nitrogen-doped ZnO. *Physical Review Letters*, 96:045504, 2006.
- [26] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, and G. Cantwell. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 81:1830–1832, 2002.
- [27] Y.R. Ryu, W.J. Kim, and H.W. White. Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions. *Journal of Crystal Growth*, 219:419–422, 2000.
- [28] Ulrich Meier. *Grenzflächenverhalten und Morphologie des ZnO/Si Heterokontaktes: Eine Photoemissionsstudie*. PhD thesis, TU Cottbus, 2004.

- 
- [29] F. Säuberlich. *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [30] Ivan Ivanov. *Elektronische Eigenschaften von Zinkoxid Oberflächen*. PhD thesis, Universität Dortmund, 1980.
- [31] C. Yuen, S.F. Yu, S.P. Lau, and T.P. Chen. Fabrication of n-ZnO:Al/p-SiC(4H) heterojunction light-emitting diodes by filtered cathodic vacuum arc technique. *Applied Physics Letters*, 86:241111, 2005.
- [32] D.C. Look, B. Claflin, Ya.I. Alivov, and S.J. Park. The future of ZnO light emitters. *Physical Status Solidi (a)*, 201:2203–212, 2004.
- [33] Collaboration: Autoren und Editoren der Bände III/17B-22A-41B. Zinc oxide effective ionic charge. In *Landoldt-Börnstein – Group III Condensed Matter*, volume 41B. Springer-Verlag, 1999.
- [34] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17):11425–11438, May 1996.
- [35] E. H. Kisi and M. M. Elcombe.  $u$  parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C*, 45(12):1867–1870, Dec 1989.
- [36] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11):2183–2190, Nov 2003.
- [37] Serge Desgreniers. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, 58(21):14102–14105, Dec 1998.
- [38] L. Gerward and J.S. Olsen. The high-pressure phase of zincite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2:233, 1995.
- [39] Robert R. Reeber. Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K. *Journal of Applied Physics*, 41:5063, 1970.
- [40] J. E. Jaffe and A. C. Hess. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48(11):7903–7909, Sep 1993.
- [41] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D’Arco, and R. Dovesi. Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B*, 65(1):014111, Dec 2001.
- [42] Y.R. Wang and C.B. Duke. Surface reconstructions of ZnO cleavage faces. *Surface Science Letters*, 192:309, 1987.
- [43] I. Ivanov and J. Pollmann. Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties. *Physical Review B*, 24(12):7275–7296, December 1981.

- [44] B. Meyer and D. Marx. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B*, 67(3):035403–11, January 2003.
- [45] C.B. Duke. Surface structures of compound semiconductors. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14:870–877, 1977.
- [46] C.B. Duke and A.R. Lubinsky. Atomic geometry of cleavage surfaces of tetrahedrally coordinated compound semiconductors. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 13:761–768, 1976.
- [47] Olga Dulub, Lynn A. Boatner, and Ulrike Diebold. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(000 $\bar{1}$ )-Zn, (0001)-O, (10 $\bar{1}$ 0), and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces. *Surface Science*, 519:201–217, 2002.
- [48] P.W. Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12:4977, 1979.
- [49] C. B. Duke and A. R. Lubinsky. Calculations of low-energy electron diffraction intensities from the polar faces of ZnO. *Surface Science*, 50:605–614, 1975.
- [50] M. Galeotti, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, A. Santucci, and A. Klimov. Structure of the ZnO(000 $\bar{1}$ ) surface studied by X-ray photoelectron diffraction. *Chemical Physics Letters*, 222:349–352, 1994.
- [51] Mauro Sami, Gaetano Granozzi, Gian Andrea Rizzi, Maurizio Casarin, and Eugenio Tondello. An angle-scanned photoelectron diffraction study on the surface relaxation of ZnO (0001). *Surface Science*, 319:149–156, 1994.
- [52] Hideyuki Maki, Noboru Ichinose, Naoki Ohashi, Hajime Haneda, and Junzo Tanaka. The lattice relaxation of ZnO single crystal (0001) surface. *Surface Science*, 457:377–382, 2000.
- [53] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux. The hexagonal polar ZnO(0001)-(1 $\times$ 1) surfaces: structural features as stemming from X-ray diffraction. *Applied Surface Science*, 162-163:69–73, 2000.
- [54] N. Jedrecy, S. Gallini, M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux. Copper growth on the O-terminated ZnO(0001) surface: Structure and morphology. *Physical Review B*, 64(8):085424, Aug 2001.
- [55] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison. Stability of Polar Oxide Surfaces. *Physical Review Letters*, 86(17):3811–3814, April 2001.
- [56] Yong Ding and Zhong Lin Wang. Profile imaging of reconstructed polar and non-polar surfaces of ZnO. *Surface Science*, 601:425–433, 2007.
- [57] Georg Kresse, Olga Dulub, and Ulrike Diebold. Competing stabilization mechanism for the polar ZnO(0001)-Zn surface. *Physical Review B*, 68(24):245409–15, December 2003.
- [58] U. Rössler. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors. *Physical Review*, 184(3):733–738, Aug 1969.

- 
- [59] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 9(2):600–621, Jan 1974.
- [60] R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMenamin. Location of the  $Zn3d$  States in ZnO. *Physical Review Letters*, 27(2):97, Jul 1971.
- [61] R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMenamin. Photoemission Studies of Wurtzite Zinc Oxide. *Physical Review B*, 6(8):3056–3065, Oct 1972.
- [62] D. W. Langer and C. J. Vesely. Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides. *Physical Review B*, 2(12):4885–4892, Dec 1970.
- [63] C. J. Vesely, R. L. Hengehold, and D. W. Langer. UV Photoemission Measurements of the Upper  $d$  Levels in the IIB-VIA Compounds. *Phys. Rev. B*, 5(6):2296–2301, Mar 1972.
- [64] S. Bloom and I. Ortenburger. Pseudopotential Band Structure of ZnO. *Physica Status Solidi (b)*, pages 561–566, 1973.
- [65] James R. Chelikowsky. An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO. *Solid State Communications*, 22:351–354, 1977.
- [66] D. H. Lee and J. D. Joannopoulos. Renormalization scheme for the transfer-matrix method and the surfaces of wurtzite ZnO. *Physical Review B*, 24(12):6899–6907, Dec 1981.
- [67] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, and A. Baldereschi. Polarization and dynamical charge of ZnO within different one-particle schemes. *Physical Review B*, 52(24):16977–16980, 1995.
- [68] Peter Schröer, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS. *Physical Review B*, 47(12):6971–6980, Mar 1993.
- [69] Peter Schroer, Peter Kruger, and Johannes Pollmann. Self-consistent electronic-structure calculations of the  $(10\bar{1}0)$  surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS. *Physical Review B*, 49(24):17092–17101, June 1994.
- [70] Dirk Vogel, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. *Physical Review B*, 54:5495, 1996.
- [71] Johan M. Carlsson. Electronic structure of the polar ZnO  $0001$ -surfaces. *Computational Materials Science*, 22(1-2):24–31, November 2001.
- [72] R. T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Soderholm, U. O. Karlsson, C. Wigren, H. Nysten, and I. Lindau. Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 373:409–417, 1997.
- [73] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov, and B. Reihl. Angle-resolved photoemission from polar and nonpolar zinc oxide surfaces. *Physical Review B*, 26(6):3144–3150, Sep 1982.

- [74] R. Dorn, H. Lüth, and M. Büchel. Electronic surface and bulk transitions on clean ZnO surfaces studied by electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 16:4675–4683, 1977.
- [75] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical surface analysis*. John Wiley & Sons, 1983.
- [76] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I & II*. Springer-Verlag, 1978.
- [77] B. Feuerbacher and B. Fitton. *Electron spectroscopy for surface analysis*. Springer-Verlag, 1977.
- [78] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1995.
- [79] Wilhelm Hallwachs. Über den Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik und Chemie*, 269:301–312, 1888.
- [80] W. Jaegermann. *Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures*. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [81] Albert Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322:132–148, 1905.
- [82] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 1:2–11, 1979.
- [83] Evan O. Kane. Theory of Photoelectric Emission from Semiconductors. *Physical Review*, 127:131–141, 1962.
- [84] C.N. Berglund and W.E. Spicer. Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment. *Physical Review*, 136:A1044–A1064, 1964.
- [85] Eugen Fick. *Einführung in die Grundlagen der Quantenmechanik*. AULA-Verlag GmbH, 1988.
- [86] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc., 1995.
- [87] D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5:4709–4714, 1972.
- [88] Hans Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1998.
- [89] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, and L.H. Gale. Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. *Surface And Interface Analysis*, 3:211–225, 1981.
- [90] Specs GmbH, Voltastrasse 5, D-13355 Berlin, Deutschland. *Quantification in XPS using SpecsLab and CasaXPS*.
- [91] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solids*. Springer-Verlag, 1993.
- [92] W.A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids*. Dover Publications Inc., New York, 1989.
- [93] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2005.



- 
- [94] V. Eyert. Electronic Structure Calculations for Crystalline Materials. In M. Springborg, editor, *Density Functional Methods: Applications in Chemistry and Materials Science*. Wiley, Sussex, 1997.
- [95] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [96] M. Ernzerhof, J.P. Perdew, and K. Burke. Desity Functionals: Where do they come from, Why do they work? In *Topics in Current Chemistry: Density Functional Theory I*, volume 180. Springer, 1996.
- [97] H. Eschrig. *The Fundamentals of Density Functional Theory*. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1996.
- [98] A.R. Williams and U. von Barth. In *Theory of th eInhomogeneous Electron Gas*, pages 189–307. Plenum Press, New York, 1983.
- [99] R.M. Dreizler, editor. *Density Functional Methods in Physics*. Springer, 1985.
- [100] O.V. Kryachko and E.V. Lude na. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*. Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [101] U. von Barth. In *Methods of Electronic Structure Calculations*, pages 21–62. World Scientific, Singapore, 1994.
- [102] M Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84:457–484, 1927.
- [103] J.C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Physical Review*, 51:846–851, 1937.
- [104] J.C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume 2. McGraw-Hill, 1965.
- [105] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [106] W. Kohn and L.J. Sham. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133, 1965.
- [107] E. Wimmer. Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches. *Materials Science and Engineering B*, 37:72–82, 1996.
- [108] R.H. Lamoreaux, D.L. Hildebrand, and L. Brewer. High-Temperature aporization behavior of oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16:419–443, 1987.
- [109] J.S. Foord, G.J. Davies, and W.T. Tsang, editors. *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. John Wiley & Sons, 1997.
- [110] V. Sallet, C. Thiandoume, J.F. Rommeluere, A. Lusson, A. Rivière, J.P. Rivière, O. Gorochoy, R. Triboulet, and V. Mu noz Sanjosé. Some aspects of the MOCVD growth of ZnO on sapphire using tert-butanol. *Materials Letters*, 53:126–131, 2002.

- [111] Jiandong Ye, Shulin Gu, Shunming Zhu, Songmin Liu, Wei Liu, Xin Zhou, Liquan Hu, Rong Zhang, Yi Shi, and Youdou Zheng. Comparative study of diethylzinc and dimethylzinc for the growth of ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 274:489–494, 2005.
- [112] K. Kobayashi, T. Matsubara, S. Matsushima, S. Shirakata, S. Isomura, and G. Okada. Preparation of c-axis oriented ZnO films by low-pressure organometallic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 266:106–109, 1995.
- [113] A. Waag, Th. Gruber, K. Thonke, R. Sauer, R. Kling, C. Kirchner, and H. Röss. ZnO metal-organic vapor phase epitaxy: present state and prospective applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 371:77–81, 2004.
- [114] C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuß, K. Thonke, A. Waag, Ch. Gießen, and M. Heuken. MOVPE growth of ZnO using various oxygen precursors. *Journal of Crystal Growth*, 248:20–24, 2003.
- [115] U. Meier and C. Pettenkofer. Morphology of the Si-ZnO interface. *Applied Surface Science*, 252:1139–1146, 2005.
- [116] El Bekkaye Yousfi, Jacques Fouache, and Daniel Lincot. Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by in-situ quartz crystal microgravimetry. *Applied Surface Science*, 153:223–234, 2000.
- [117] Tomoaki Terasako, Yousuke Ishiko, Keisuke Saeki, Shinji Yodate, and Sho Shirakata. Properties of ZnO epitaxial layers and polycrystalline films prepared by metalorganic molecular beam epitaxial apparatus using diethylzinc and water as precursors. *Journal of Crystal Growth*, 298:481–485, 2007.
- [118] Ikuo Suemune, Almamun Ashrafi, Masato Ebihara, Makoto Kurimoto, Hidekazu Kumano, Tae-Yeon Seong, Bong-Joong Kim, and Young-Woo Ok. Epitaxial ZnO growth and p-type doping with MOMBE. *Physical Status Solidi B*, 241:640–647, 2004.
- [119] H. Kumano, A.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, and I. Suemune. Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy excited by electron-cyclotron resonance oxygen plasma. *Journal of Crystal Growth*, 214:280–283, 2000.
- [120] Edward Frankland. Ueber die Isolierung der organischen Radicale. *Liebigs Annalen der Chemie*, 71:171, 1848.
- [121] D.K. Breitinger and W.A. Herrmann. Copper, Silver, Gold, Zinc, Cadmium and Mercury. In W.A. Herrmann, editor, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, volume 5, chapter 4, pages 139–141. Georg Thieme Verlag, 1999.
- [122] J. Boersma. Zinc and Cadmium. In Sir Geoffrey Wilkinson, F. Gordon A. Stone, and Edward W. Abel, editors, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, volume 2, chapter 16, pages 823–833. Pergamon Press Ltd., 1982.
- [123] Yasuo Kuniya, Y. Deguchi, and M. Ichida. Physicochemical Properties of Dimethylzinc, Dimethylcadmium and Diethylzinc. *Applied Organometallic Chemistry*, 5:337–347, 1991.

- [124] R.L. Jackson. Metal-Alkyl bond dissociation energies for  $(CH_3)_2Zn$ ,  $(C_2H_5)_2Zn$ ,  $(CH_3)_2Cd$  and  $(CH_3)_2Hg$ . *Chemical Physics Letters*, 163:315–322, 1989.
- [125] D.K. Creber and G.M. Bancroft. Photoelectron Studies of Dialkyl Group 2B Compounds: Ligand Field Splittings and Intensity Variations with Photon Energy. *Inorganic Chemistry*, 19:643–648, 1980.
- [126] A.F. Holleman and Egon Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1985.
- [127] R.J. Herold, S.L. Aggarwal, and V. Neff. Mechanisms of the Reactions of Diethylzinc with Isopropanol and Water. *Canadian Journal of Chemistry*, 41:1368–1380, 1963.
- [128] Witold Kuran and Monika Czernecka. Ethylzinc Hydroxide as an intermediate in the reaction of diethylzinc with water. *Journal of Organometallic Chemistry*, 263:1–7, 1984.
- [129] T. Shibaguchi, H. Onuki, and R. Onaka. Electronic Structures of Water and Ice. *Journal of the Physical Society of Japan*, 42:152–158, 1977.
- [130] M.S. Banna and B.H. McQuaide. The photoelectron spectrum of water in the 30–140eV photon energy range. *Journal of Chemical Physics*, 84:4739–4744, 1986.
- [131] Ramona Weber. *Photoelectron Spectroscopy of Liquid Water and Aqueous Solutions in Free Microjets Using Synchrotron Radiation*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2003.
- [132] Y.S. Kim and T. Anderson. Computational Study of ZnO Deposition from Diethylzinc and Water in Metal Organic Chemical Vapour Deposition. In *2006 AIChE Annual Meeting, San Francisco, California*, 2006.
- [133] V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa, T. Suntola, and J. Wallinga. In *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, page 1511, 1994.
- [134] W. Calvet. *Päparation und in-situ Charakterisierung MBE-gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten*. PhD thesis, Technische Universität Cottbus, 2002.
- [135] J.W. Matthews. *Epitaxial Growth Part B*. Academic Press, 1975.
- [136] A.K. Green, E. Bauer, and J. Dancy. Influence of chlorine on Au and Ag films evaporated on alkali halide substrates. *Journal of Applied Physics*, 41:4736–4740, 1970.
- [137] P.M. Dryburgh. The selection of substrates for the heteroepitaxy of high-gap semiconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9:237–248, 1998.
- [138] J.W. Matthews. *Epitaxial Growth Part A*. Academic Press, 1975.
- [139] A.P. Sutton and R.W. Balluffi. *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford University Press, 1995.

- 
- [140] C.J. Davisson and L.H. Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Physical Review*, 30:705, 1927.
- [141] J.B. Pendry. Low Energy Electron Diffraction - The Theory and its Application to Determination of Surface Structure. In *Techniques of Physics*. Academic Press Inc., 1974.
- [142] G. Zwicker and K. Jacobi. Experimental band structure of ZnO. *Solid State Communications*, 54:701–704, 1985.
- [143] Elmar Wisotzki. *Quasi-van der Waals-Epitaxie von II-VI Halbleitern auf Schichtgitterchalkogeniden und GaSe-terminierten Si(111)-Oberflächen*. PhD thesis, TU Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, 2003.
- [144] SPECS GmbH - Surface Analysis and Computer Technology, Voltastrasse 5, 13355 Berlin. *FOCUS 500 - Ellipsoidal Crystal Monochromator*, 1.3 edition, 02. 2004.
- [145] D.J. Kennedy and S.T. Manson. Photoionization of the noble gases: Cross sections and angular distributions. *Physical Review A*, 5:227, 1972.
- [146] R. Reilman, A. Msezane, and S.T. Manson. Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8:389–394, 1976.
- [147] SPECS GmbH - Surface Analysis and Computer Technology, Voltastrasse 5, 13355 Berlin. *PHOIBOS - Hemispherical Energy Analyzer Series Vol: 1.6*, 1.6 edition, 09. 2002.
- [148] SPECS GmbH - Surface Analysis and Computer Technology, Voltastrasse 5, 13355 Berlin. *SpecsLab Handbuch*.
- [149] Introduction to Piezoelectric Sensors. Technical report, Piezocryst Advanced Sensoric GmbH, Hans-List-Platz 1, 8020-Graz, Österreich, 2005. [www.piezocryst.com](http://www.piezocryst.com).
- [150] J.J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32:1–155, 1985.
- [151] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}2$ ) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 85:2595–2602, 1999.
- [152] Mu-Shiang Wu, A. Azuma, T. Shiosaki, and A. Kawabata. Low-loss epitaxial ZnO optical waveguides on sapphire by rf magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 62:2482–2484, 1987.
- [153] G. Saraf, Y. Chen, T. Siegrist, L.S. Wielunski, and Y. Lu. Hybrid Deposition of piezoelectric (11 $\bar{2}0$ ) $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) on (01 $\bar{1}2$ ) R-sapphire substrates using rf sputtering and MOCVD. *Journal of Electronic Materials*, 35:1306–1310, 2006.

- 
- [154] A.B.M.A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, and K. Uesugi. Growth activation of ZnO layers with  $H_2O$  vapor on a-face of sapphire substrate by metalorganic molecular-beam epitaxy. *Physical Status Solidi (a)*, 192:224–229, 2002.
- [155] M. Ay, A. Nefedov, S.G. Girol, C. Wöll, and H. Zabel. Structure and surface termination of ZnO films grown on (0001)- and (11 $\bar{2}$ 0)-oriented  $Al_2O_3$ . *Thin Solid Films*, 510:346–350, 2006.
- [156] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, A. Rahm, H.v. Wenckstern, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann. Infrared dielectric functions and crystal orientation of a-plane ZnO thin films on r-plane sapphire determined by generalized ellipsometry. *Thin Solid Films*, 455-456:161–166, 2004.
- [157] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu. Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire. *Applied Physics Letters*, 77:1801–1803, 2000.
- [158] Y.J. Kim, Y.T. Kim, H.K. Yang, J.C. Park, J.I. Han, Y.E. Lee, and H.J. Kim. Epitaxial growth of ZnO thin films on R-plane sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15:1103–1107, 1997.
- [159] S. Liang, C.R. Gorla, N. Emanetoglu, Y. Liu, W.E. Mayo, and Y. Lu. Epitaxial growth of (11 $\bar{2}$ 0) ZnO on (01 $\bar{1}$ 2) $Al_2O_3$  by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Electronic Materials*, 27:L72–L76, 1998.
- [160] D. Sato, Y. Kashiwaba, K. Haga, H. Watanabe, B.P. Zhang, and Y. Segawa. Effect of ZnO buffer layer prepared by rf sputtering on heteroepitaxial growth of high-quality ZnO films. *Vacuum*, 74:601–605, 2004.
- [161] S. Shirakata, K. Saeki, and T. Terasako. Metalorganic molecular beam epitaxy of ZnO using DEZn and  $H_2O$  precursors. *Journal of Crystal Growth*, 237-239:528–532, 2002.
- [162] M. Wraback, H. Shen, S. Liang, C.R. Gorla, and Y. Lu. High contrast, ultrafast optically addressed ultraviolet light modulator based upon optical anisotropy in ZnO films grown on R-plane sapphire. *Applied Physics Letters*, 74:507–509, 1999.
- [163] L. Liu and J.H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering R*, 37:61–127, 2002.
- [164] O. Ambacher. Growth and applications of group III-nitrides. *Journal of Physics C: Applied Physics*, 31:2653–2710, 1998.
- [165] J. Guo, D.E. Ellis, and D.J. Lam. Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1 $\bar{1}$ 02) surfaces. *Physical Review B*, 45:13647–13656, 1992.
- [166] S. Ciraci and I.P. Batra. Electronic structure of  $\alpha$ -alumina and its defect states. *Physical Review B*, 28:982–992, 1983.
- [167] W.J. Gignac and R.S. Williams. Valence- and conduction-band structure of the sapphire (1 $\bar{1}$ 02) surface. *Physical Review B*, 32:1237–1247, 1985.

- 
- [168] T.V. Rerevalov, A.V. Shaposhnikov, V.A. Gritsenko, H. Wong, J.H. Han, and C.W. Kim. Electronic Structure of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ab initio simulations and comparison with experiment. *JETP Letters*, 85:165–168, 2007.
- [169] A. Marmier and S.C. Parker. Ab initio morphology and surface thermodynamics of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 69:115409, 2004.
- [170] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura, and A. Miyamoto. Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film- fabrication. *Applied Physics Letters*, 67:2615–2617, 1995.
- [171] B. Wölfling, K. Theis-Bröhl, C. Sutter, and H. Zabel. AFM and x-ray studies on the growth and quality of Nb(110) on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11:2669–2678, 1999.
- [172] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, and C.-M. Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*. Springer Verlag, 1986.
- [173] H. Iwanaga, N. Shibata, O. Nittono, and M. Kasuga. Crystal growth in c-direction and crystallographic polarity in ZnO crytsals. *Journal of Crystal Growth*, 45:228–232, 1978.
- [174] J.M. Pierce, B.T. Adekore, R.F. Davis, and F.A. Stevie. Growth of dense ZnO films via MOVPE on GaN(0001) epilayers using a low/high-temperature sequence. *Journal of Crystal Growth*, 277:345–351, 2005.
- [175] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, and J.R. Rumble Jr. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; <http://srdata.nist.gov/xps>. 2006.
- [176] M. Kunat, S.G. Girol, U. Burghaus, and C. Woll. The interaction of water with the oxygen-terminated, polar surface of ZnO. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:14350, 2003.
- [177] G. Schön. Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxid, gallium and gallium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1:75–86, 1973.
- [178] T. Barr. ESCA study of termination of passivation of elemental metals. *Journal of Physical Chemistry*, 16:1801–1810, 1978.
- [179] G.E. Hammer and R.M. Shemenski. The oxidation of zinc in air studied by XPS and AES. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1:1026–1028, 1983.
- [180] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K.L. Chopra. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 49:394–396, 1986.
- [181] M. Chen, X. Wang, Y.H. Yu, Z.L. Pei, X.D. Bai, C. Sun, R.F. Huang, and L.S. Wen. X-ray sphotoelectron spectroscopy and Auger-electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 158:134–140, 2000.

- 
- [182] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, and X. Wang. Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 220:254–262, 2000.
- [183] F. Stucki, P. Bruesch, and F. Greuter. Electron spectroscopic studies of electrically active grain boundaries in ZnO. *Surface Science*, 189:294–299, 1987.
- [184] J.F. Chang, W.C. Lin, and M.H. Hon. Effects of post annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films. *Applied Surface Science*, 183:18–25, 2001.
- [185] T. Becker, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, and C. Woll. Adsorption dynamics of CO on the polar surfaces of ZnO. *Journal of Chemical Physics*, 113:6334–6343, 2000.
- [186] L.Q. Jing, Z.L. Xu, X.J. Sun, J. Shang, and W.M. Cai. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles. *Applied Surface Science*, 180:308–314, 2001.
- [187] S. Altieri, L.H. Tjeng, and G.A. Sawatzky. Electronic structure and chemical reactivity of oxide-metal interfaces: MgO(100)/Ag(100). *Physical Review B*, 61:16948, 2000.
- [188] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdos, K.M. Schröder, and H. Pfnür. Stoichiometry and morphology of MgO films grown reactively on Ag(100). *Applied Surface Science*, 142:129–134, 1999.
- [189] D. Cáceres, I. Colera, I. Vergara, R. Gonzáles, and E. Román. Characterization of MgO thin films grown by RF-sputtering. *Vacuum*, 67:577–581, 2002.
- [190] D.K. Aswal, K.P. Muthe, S. Tawde, S. Chodhury, N. Bagkar, A. Singh, S.K. Gupta, and J.V. Yakhmi. XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 236:661–666, 2002.
- [191] P. Liu, T. Kendelewicz, G.E. Gordon, and G.A. Parks. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part I: Synchrotron X-ray photoemission studies of low-defect surfaces. *Surface Science*, 413:287–314, 1998.
- [192] P. Liu, T. Kendelewicz, and G.E. Brown. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part II: Synchrotron X-ray photoemission studies of defective surfaces. *Surface Science*, 413:315–332, 1998.
- [193] K.L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz, and S.L. Bernasek. Surface characterization and modification of indium tin oxide in ultrahigh vacuum. *Journal of the American Chemical Society*, 122:1808–1809, 2000.
- [194] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger, and A. Klein. Properties of ZnO films and its interfaces with CdS. *Thin Solid Films*, 431-432:378–381, 2003.
- [195] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation and finite-size effects. *Physical Review B*, 73:205203, 2006.

- [196] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Physical Review B*, 72:085213, 2005.
- [197] D.W. Feldman, Jr. J.H. Parker, W.J. Choyke, and L. Patrick. Raman scattering in 6H SiC. *Physical Review*, 170:698–704, 1968.
- [198] I.-S. Jeong, J.H. Kim, and S. Im. Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/ p-Si structure. *Applied Physics Letters*, 83:2946–2948, 2003.
- [199] S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, E.I. Terukov, N. Ferneliuss, and J. Goldstein. Oscillations of induced Photochromism in ZnO/GaAs heterojunctions. *Semiconductors*, 38:393–396, 2004.
- [200] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono. Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO. *Applied Physics Letters*, 83:1029–1031, 2003.
- [201] H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, and H. Hosono. Fabrication and characterisation of heteroepitaxial p-n junction diode composed of wide-gap oxide semiconductors p- $ZnRh_2O_4$ /n-ZnO. *Applied Physics Letters*, 82:823–825, 2003.
- [202] A.B.M.A. Ashrafi, B. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, and Y. Segawa. High-quality ZnO layers grown on 6H-SiC substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43:1114–1117, 2004.
- [203] B.M. Ataev, Ya.I. Alivov, E.V. Kalinina, V.V. Mamedov, G.A. Onushkin, S.Sh. Makhmudov, and A.K. Omaev. Heteroepitaxial ZnO/6H-SiC structures fabricated by chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 275:e2471–e2474, 2005.
- [204] U. Starke. Atomic structure of hexagonal SiC surfaces. *Physica Status Solidi (B)*, 202:475–499, 1997.
- [205] G.R. Fisher and P. Barnes. Towards a unified view of polytypism in silicon carbide. *Philosophical Magazine B*, 61:217–236, 1990.
- [206] P. Masri. Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy. *Surface Science Reports*, 48:1–41, 2002.
- [207] N. Sieber. *Wasserstoff- und sauerstoffstabilisierte 6H-SiC(0001)-Oberflächen – eine Studie chemischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-nürnberg, 2002.
- [208] L.S. Ramsdell. Studies on silicon carbide. *American Mineralogist*, 32:64–82, 1947.
- [209] A.R. Verma and P. Krishna. *Polymorphism and polytypism in crystals*. Wiley, 1966.
- [210] R.K. Willardson. *SiC minerals and devices*. Academic Press, San Diego, 1988.
- [211] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, and B. Segall. *Group IV Elements, IV-III-V compounds. part b – electronic, transport optical and other properties in Landoldt Börnstein Series*, chapter Silicon carbide (SiC), band structure, energy gaps. Springer Verlag, 2002.



- 
- [212] K.V. Emtsev, T. Seyller, L. Ley, L. broekman, A. Tadich, J.D. Riley, and R.G.C. Leckey. Correlation effects at ideal SiC(0001)-(1×1) surfaces. *Physical Review B*, 73:075412, 2006.
- [213] L.I. Johansson, P.-A. Glans, and N. Hellgren. A core level and valence band photo-emission study of 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ). *Surface Science*, 405:288–297, 1998.
- [214] T. Seyller. Passivation of hexagonal SiC surfaces by hydrogen termination. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:S1755–S1782, 2004.
- [215] M. Hollering, F. Maier, N. Sieber, M. Stammer, J. Ristein, L. Ley, A.P.J. Stampfl, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, F.P. Leisenberger, and F.P. Netzer. Electronic states of an ordered oxide on C-terminated 6H-SiC. *Surface Science*, 442:531–542, 1999.
- [216] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, and K. Heinz. Stacking transformation from hexagonal to cubic SiC induced by surface reconstruction: A seed for heterostructure growth. *Physical Review Letters*, 82:2107–2110, 1999.
- [217] J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, and K. Heinz. Epitaxially ideal oxide-semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (000 $\bar{1}$ ) SiC surfaces. *Applied Physics Letters*, 74:1084–1086, 1999.
- [218] J. Schardt, C. Bram, S. Müller, U. Starke, K. Heinz, and K. Müller. LEED structure determination of hexagonal  $\alpha$ -SiC surfaces. *Surface Science*, 337:232–242, 1995.
- [219] U. Starke, C. Bram, P.-R. Steiner, W. Hartner, L. Hammer, K. Heinz, and K. Müller. The (0001)-surface of 6H-SiC: morphology, composition and structure. *Applied Surface Science*, 189:175–185, 1995.
- [220] N. Sieber, B. F. Mantel, T. Seyller, J. Ristein, L. Ley, T. Heller, D. R. Batchelor, and D. Schmeißer. Electronic and chemical passivation of hexagonal 6H-SiC surfaces by hydrogen termination. *Applied Physics Letters*, 78:1216–1218, 2001.
- [221] A. Schellenberger, R. Schlaf, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann. Synchrotron induced surface-photovoltage saturation at intercalated Na/WSe<sub>2</sub> interfaces. *Physical Review B*, 45:3538, 1992.
- [222] R. Schlaf, A. Klein, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann. Laterally inhomogeneous surface-potential distribution and photovoltage at clustered In/WSe<sub>2</sub>(0001) interfaces. *Physical Review B*, 48:14242, 1993.
- [223] W.J. Choyke. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, NATO ASI Series Vol. 185*, page 563. Kluwer Academic, 1990.
- [224] L. Patrick and W.J. Choyke. Static dielectric constant of SiC. *Physical Review B*, 2:2255–2256, 1970.
- [225] A.B.M.A. Ashrafi, Y. Segawa, K. Shin, and T. Yao. Nucleation and interface chemistry of ZnO deposited on 6H-SiC. *Physical Review B*, 72:155302, 2005.
- [226] A.B.M.A. Ashrafi, N.T. Binh, B. Zhang, and Y. Segawa. Strain relaxation and its effect in exciton resonance energies of epitaxial ZnO layers grown on 6H-SiC substrates. *Applied Physics Letters*, 84:2814–2816, 2004.

- [227] A.B.M.A. Ashrafi, B. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, and Y. Segawa. Biaxial strain effect in exciton resonance energies of epitaxial ZnO layers grown on 6H-SiC substrates. *Journal of Crystal Growth*, 275:e2439–e2443, 2005.
- [228] A. Wander and N. M. Harrison. The stability of polar oxide surfaces: The interaction of  $H_2O$  with ZnO(0001) and ZnO(000 $\bar{1}$ ). *Journal of Chemical Physics*, 115(5):2312–2316, August 2001.
- [229] R.L. Andersson. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. *Solid State Electronics*, 5:341–351, 1962.
- [230] H. Moormann, D. Kohl, and G. Heiland. Variations of work function and surface conductivity on clean zinc oxide surfaces by annealing and by hydrogen adsorption. *Surface Science*, 100:302–314, 1980.
- [231] H. Moormann, D. Kohl, and G. Heiland. Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces. *Surface Science*, 80:261–264, 1979.
- [232] K. Jacobi, G. Zwicker, and A. Gutmann. Work function, electrone affinity and band bending of zinc oxide surfaces. *Surface Science*, 141:109–125, 1984.
- [233] Rüdiger Schlaf. *Halbleiterheterostrukturen aus Schichtgitterverbindungen: Quanten-dipolkorrektur der Elektronenaffinitätsregel*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 1995.
- [234] K. Ellmer and T. Unold. Reaktives Magnetronsputtern von Dünnschichtsolarzellen. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 18:6–10, 2006.
- [235] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, R. Sáez-Aroz, N. Allsop, I. Lauermann, and H.W. Schock. Formation of a ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer on  $CuInS_2$  thin film solar cell absorbers by chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics*, 99:123503, 2006.
- [236] T.T. John, M. Matthew, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, and Y. Kashiwaba.  $CuInS_2/In_2S_3$  thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89:27–36, 2005.
- [237] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, and M.Ch. Lux-Steiner. Current transport in  $CuInS_2:Ga/Cd/ZnO$  - solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:458–462, 2000.
- [238] L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, T.P. Niessen, S. Visbeck, and F. Karg. Band alignment at the i-ZnO/CdS interfaces in  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  thin-film solar cells. *Applied Physics Letters*, 84:3175–3177, 2004.
- [239] C. Platzer-Björkmann, J. Lu, J. Kessler, and L. Stolt. Interface study of  $CuInSe_2/ZnO$  and  $Cu(In,Ga)Se_2/ZnO$  devices using ALD ZnO buffer layers. *Thin Solid Films*, 431-432:321–325, 2003.
- [240] C. Lehmann. *Elektronische Struktur dünner Halbleiterfilme (Chalkopyrite) als Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, TU-Cottbus, 2007.
- [241] Ralf Hunger. *Molekularstrahlepitaxie von Kupferindiumdisulfid auf Silizium*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 1999.

- [242] J.L. Shay and J.H. Wernick. *Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties, and applications*. Pergamon Press, 1975.
- [243] H.G. Grimm and A. Sommerfeld. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen. *Zeitschrift für Physik*, 36:36, 1926.
- [244] D.S. Su, W. Neumann, and M. Giersig. Structure modifications in chalcopyrite semiconductors. *Thin Solid Films*, 361-362:218, 2000.
- [245] D.S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H.J. Lewerenz, R. Scheer, and E. Zeitler. CuAu-type ordering in epitaxial CuInS<sub>2</sub> films. *Applied Physics Letters*, 73:785, 1998.
- [246] D.S. Su and S. Wei. Transmission electron microscopy investigation and first-principles calculation of the phase stability in epitaxial CuInS<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> films. *Applied Physics Letters*, 74:2483, 1999.
- [247] N.I. Medvedeva, E.V. Shalaeva, M.V. Kuznetsov, and M.V. Yakushev. First-principles study of deformation behavior and structural defects in CuInSe<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 73:035207, 2006.
- [248] Z.A. Shukri and C.H. Champness. Cleavage and twinning in CuInSe<sub>2</sub> crystals. *Acta Crystallographica Section B*, B53:620–630, 1997.
- [249] U. Kaufmann and J. Schneider. *Festkörperprobleme XIV*, chapter Ternary Semiconductors of type  $I_B - III - VI_2$  and  $II_B - IV - V_2$ . Vieweg, 1974.
- [250] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, and L.M. Schiavone. p-d Hybridisation of the valance bands of I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*, 5:5003, 1972.
- [251] J.E. Jaffe and A. Zunger. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $CuAlS_2$ ,  $CuGaS_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuAlSe_2$ ,  $CuGaSe_2$  and  $CuInSe_2$ . *Physical Review B*, 28:5822, 1983.
- [252] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida. P-type doping of the group V elements in  $CuInS_2$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, 35:L1562, 1996.
- [253] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida. Electronic structures and effects of S substitutions in  $CuIn(S_{0.875}X_{0.125})_2$  (X=O,N,P,C,Si or B). *Japanese Journal of Applied Physics*, 35:L370, 1996.
- [254] H. Neumann, D.W. Bullet, H. Sommer, R.D. Tomlinson, and W. John. Valence bands of Cu-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrites studied by photoemission spectra, X-ray emission spectra, and electronic calculations. *Physical Status Solidi B*, 121:641, 1984.
- [255] W. Braun, A. Goldmann, and M. Cardona. Partial density of valence states of amorphous and crystalline AgInTe<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 10:5069, 1974.
- [256] R. Scheer and H.J. Lewerenz. Photoemission study of evaporated CuInS<sub>2</sub> thin films. II. Electronic surface structure. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12:56, 1994.

- 
- [257] H. Neumann, W. Hörig, V. Savelev, J. Lagzdonis, B. Schumann, and G. Kühn. The optical properties of CuInS<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 79:167, 1981.
- [258] K. Jacobi and W. Ranke. Oxidation and annealing of GaP and GaAs(111)-faces studied by AES and UPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8:225–238, 1976.
- [259] B.R. Strohmeier and D.M. Hercules. Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and  $\gamma$ -alumina. *Journal of Catalysis*, 86:266–279, 1984.
- [260] C.D. Wagner, D.A. Zatko, and R.H. Raymond. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 52:1445–1451, 1980.
- [261] A.R. Lubinsky, C.B. Duke, S.C. Chang, B.W. Lee, and P. Mark. Atomic geometry of the low-index surfaces of ZnO: LEED analysis. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 13:189–192, 1976.
- [262] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, and K. Edamoto. Angle-resolved photoemission study of the valence band structure of ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17:1271–1278, 2005.
- [263] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, and M. Nakatake. Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Physical Review B*, 68(12):125417, Sep 2003.
- [264] D.G. Thomas. The Exciton Spectrum of Zinc Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15:86–96, 1960.
- [265] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, and D.C. Reynolds. Exciton Spectrum of ZnO. *Physical Review*, 143:512, 1965.
- [266] D.C. Reynolds, C.W. Litton, and T.C. Collins. Zeeman Effects in the Edge Emission and Absorption of ZnO. *Physical Review*, 140:A1726, 1965.
- [267] B. Segall. Intrinsic Absorption Edge in II-VI Semiconducting Compounds with the Wurtzite Structure. *Physical Review*, 163:769, 1967.
- [268] W.Y. Liang and A.D. Yoffe. Transmission Spectra of ZnO Single Crystals. *Physical Review Letters*, 20:59, 1968.
- [269] G.L. Bir and G.E. Pikus. *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*. Wiley, New York, 1974.
- [270] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, and W.C. Harsch. Valence-band ordering in ZnO. *Physical Review B*, 60:2340, 1999.
- [271] Walter R.L. Lambrecht, Anna V. Rodina, Sukit Limpijumnong, B. Segall, and Bruno K. Meyer. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO. *Physical Review B*, 65(7):075207–12, February 2002.
- [272] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996.

- [273] J.P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45:13244, 1992.
- [274] V. Eyert. The Augmented Spherical Wave Method - A Comprehensive Treatment. In *Lecture Notes in Physics*. Springer, 2007.
- [275] V. Eyert. Basic Notions and Applications of the Augmented Spherical Wave Method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77:1007, 2000.
- [276] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. Springer, 2002.
- [277] V. Eyert. <http://www.physik.uni-augsburg.de/eyert/aswhome.shtml>.
- [278] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, U. Grossner, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and B.G. Svensson. Strong Coulomb correlation effects in ZnO. *Solid State Communications*, 139:391–396, 2006.
- [279] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, U. Grossner, and B.G. Svensson. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 100:043709, 2006.
- [280] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, and G.A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 48:16929, 1993.
- [281] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. A, Mathematical and Physical Sciences*, 276:238–257, 1963.
- [282] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57:1505, 1998.
- [283] C.L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C.L. Chang, and J.H. Guo. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation. *Physical Review B*, 70:195325, 2004.
- [284] A. Janotti and C.G. van de Walle. New insights into the role of native point defects in ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287:58–65, 2006.
- [285] X. Feng. Electronic structures and ferromagnetism of Cu- and Mn-doped ZnO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:4251–4259, 2004.
- [286] M.S. Park and B.I. Min. Ferromagnetism in ZnO codoped with transition metals:  $\text{Zn}_{1-x}(\text{FeCo})_x\text{O}$  and  $\text{Zn}_{1-x}(\text{FeCu})_x\text{O}$ . *Physical Review B*, 68:224436, 2003.
- [287] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54:11169, 1996.
- [288] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50:17953, 1994.
- [289] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59:1758–1775, 1999.

- 
- [290] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52:R14316, 1995.
- [291] A. Svane and O. Gunnarsson. Transition-Metal Oxides in the Self-Interaction-Corrected Density-Functional Formalism. *Physical Review Letters*, 65:11481151, 1990.
- [292] Volker Eyert. persönliche kommunikation.
- [293] C.E Moore. Atomic Energy Levels - as derived from the analyses of optical spectra. In *Circular of the National Bureau of Standards*, volume 467. National Bureau of Standards, 1952.
- [294] R.T. Poole, P.C. Kemeny, J. Liesegang, J.G. Jenkin, and R.C.G. Leckey. High resolution photoelectron studies of the d bands of some metals. *Journal of Physics F - Metal Physics*, 3:L46, 1973.
- [295] F.J. Himpsel. Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids. *Advances in Physics*, 32:1–51, 1983.
- [296] D. Pescia, A.R. Law, M.T. Johnson, and H.P. Hughes. Determination of observable conduction band symmetry in angle resolved electron spectroscopies: non-symmorphic space groups. *Solid State Communications*, 56:809–812, 1985.
- [297] J. Hermanson. Final-state symmetry and polarisation effects in angle-resolved photoemission spectroscopy. *Solid State Communications*, 22:9–11, 1977.
- [298] K. Hümmer. Interband Magnetoreflexion of ZnO. *Physica Status Solidi b*, 56:249–260, 1793.
- [299] R.L. Benbow. Dipole selection rules for the hexagonal-close-packed lattice. *Physical Review B*, 22:3775–3777, 1980.
- [300] L. Broekman, A. Tadich, E. Huwald, J. Riley, R. Leckey, T. Seyller, K. Emtsev, and L.Ley. First results from a second generation toroidal electron spectrometer. *Journal of Electron Spectroscopy*, 144-147:1001–1004, 2005.

## EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN

### ARTIKEL

- Rider A.N., Back N., Andres S. and Pigram P. J. (2004) *The influence of hydroxyl group concentration on epoxy-aluminium bond durability* J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 18, No. 10, p. 1123-1152
- Andres S., Pettenkofer C. (2005) *Epitaxial deposition of ZnO* in: Ellmer K., Stadermann G. [Eds.]: *TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen III* : Workshop 10. - 12.04.2005 in Freyburg / Unstrut. Berlin: Forschungsverbund Sonnenenergie c/o Hahn-Meitner-Institut, p. 25-27

### VORTRÄGE

- Andres S., Pettenkofer C. (2007) *Band mapping the ZnO(11 $\bar{2}$ 0) surface by angular-resolved photoemission*, annual conference of the German Physical Society (DPG), Regensburg
- Andres S., Pettenkofer C. (2006) *Electronic structure of ZnO(11 $\bar{2}$ 0) single crystals and thin films*, 21<sup>st</sup> general conference of the EPS condensed matter division, Dresden
- Andres S., Pettenkofer C., Seyller T. (2006) *MOMBE growth of ZnO on SiC - a photoemission study*, 21<sup>st</sup> general conference of the EPS condensed matter Division, Dresden
- Andres S., Plake T., Pettenkofer C. (2005) *Morphology and electronic structure of MOMBE grown ZnO surfaces*, 69<sup>th</sup> annual conference of the German Physical Society (DPG), Berlin
- Pettenkofer C., Andres S. (2005) *Thin ZnO layers – from polycrystalline films to epitaxy: electronic properties and morphology* invited talk in the context of the 'Sonderforschungsbereich 558', Bochum

### POSTER

- Andres S., Bremsteller W., Pettenkofer C. (2005) *Morphology and electronic structure of MOMBE grown ZnO surfaces*, MRS Fall meeting 2006, Boston
- Andres S., Bremsteller W., Pettenkofer C. (2005) *Electronic structure of ZnO(11 $\bar{2}$ 0) single crystals and thin films*, BESSY user meeting 2005, Berlin
- Andres, S., Calvet, W., Plake T., Pettenkofer C. (2004) *Indium- and Indiumselenide-terminated Si(111)-surfaces as novel buffer layers for heteroepitaxy*, annual conference of the DPG condensed matter division 2004, Regensburg





## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>ARPES</b>	Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy
<b>ARUPS</b>	Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
<b>ASW</b>	Augmented Spherical Wave
<b>BESSY</b>	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
<b>CAICISS</b>	Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy
<b>CBE</b>	Chemical Beam Epitaxy
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device
<b>CF63</b>	Conflat® –Flansch mit 63mm Innendurchmesser
<b>CHA</b>	Concentric Hemispherical Analyser
<b>CIS</b>	Copper Indium Disulfide ( $CuInS_2$ )
<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition
<b>DEZ</b>	Diethylzink ( $Zn(C_2H_5)_2$ )
<b>EAR</b>	Elektronenaffinitätsregel
<b>EDC</b>	Electron Distribution Curve
<b>EDXD</b>	Energy Dispersive X-ray Diffraction
<b>ESCA</b>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GIXD</b>	Grazing Incidence X-ray Diffraction
<b>hcp</b>	hexagonal close packed
<b>HeI / HeII</b>	Emissionslinien I und II der Gasentladung von Helium
<b>HRTEM</b>	High Resolution Transmission Electron Microscopy
<b>IS</b>	Integriertes System
<b>LCAO</b>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LDA+U</b>	Local Density Approximation + mean field hubbard potential
<b>LED</b>	Light Emitting Device
<b>LEED</b>	Low Energy Electron Diffraction
<b>LTM</b>	Linear Transfer Motion
<b>MBE</b>	Molecular Beam Epitaxy
<b>MOMBE</b>	Metal Organic Molecular Beam Epitaxy
<b>MXPS</b>	Monochromatized X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>PES</b>	Photoelectron Spectroscopy
<b>PHOIBOS</b>	Photoelektronenanalysator der Firma SPECS GmbH
<b>PID</b>	Proportional-Integral-Differential (Reglertyp)
<b>PLD</b>	Pulsed Laser Deposition
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>RHEED</b>	Reflection High Energy Electron Diffraction
<b>SAW</b>	Surface Accoustic Wave
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>SIC</b>	Self Interaction Correction
<b>SIC-PP</b>	Self Interaction Correction - Pseudopotential
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscopy
<b>TBDS</b>	Di-Tert-Butyldisulfid
<b>TGM7</b>	Toroidgittermonochromator Nummer 7
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>UPS</b>	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
<b>VBM</b>	Valenzbandmaximum
<b>XPD</b>	X-ray Photoelectron Diffraction
<b>XRD</b>	X-ray Diffraction



## DANKSAGUNG

Diese Arbeit wäre ohne die tatkräftige beziehungsweise motivierende Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen. Ich möchte mich daher an dieser Stelle bei allen bedanken, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Priv. Doz. Dr. Christian Pettenkofer, der mir die Möglichkeit gab diese Arbeit am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchzuführen. Die zahlreichen fachlichen und auch außerfachlichen Diskussionen haben dieser Arbeit wichtige Impulse gegeben und sehr zum Gelingen beigetragen. Einen besseren Chef kann man sich nicht wünschen.

Bei Herrn Prof. Dr. Recardo Manzke möchte ich mich für die universitäre Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Volker Eyert für die Anfertigung der Bandstrukturechnungen und die geduldige Einweisung in die theoretischen Zusammenhänge der Dichtefunktionaltheorie.

Darüber hinaus bin ich Herrn Dr. habil. Thomas Seyller und seiner Arbeitsgruppe sehr verbunden für die phänomenale Präparation der *SiC*(0001)-Substrate, für die Einweisung in die Besonderheiten dieses Materials sowie für die Anfertigung der AFM-Messungen.

Diplom-Physiker und Dr. rer. nat. *in spe* Carsten Lehmann begleitete mich während der Zeit am HMI wie ein großer Bruder. Durch seine Erfahrungen am Integrierten System und am TGM7 blieben mir viele Probleme erspart. Das ist halt das Pech der frühen Geburt ☺.

Für die fantastische technische Betreuung am Integrierten System und am TGM7 geht ein dickes Lob an Wolfgang Bremsteller und Herbert Sehnert.

Dr. Patrick Hoffmann gilt mein Dank für zahlreiche fachliche Diskussionen, die mir gerade in der heißen Phase des Schreibens sehr weitergeholfen haben.

Dem gesamten Team der *Toroid-Gruppe* von der LaTrobe-University, Melbourne gilt mein Dank für die tatkräftige Unterstützung während der gemeinsamen Messzeiten am Synchrotron.

Bei Gudrun Schimpfky bedanke ich mich herzlich für die schnelle und überaus gründliche Korrektur des Manuskriptes.

Meiner Familie, die stets an mich geglaubt und mich unterstützt hat kann ich mit Worten eigentlich nicht danken. Ihr wart mir stets ein Vorbild und werdet es immer sein. Ich verdanke Euch alles.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Freundin Nicole. Sie hat mich auch emotional durch die Höhen und Tiefen der Arbeit begleitet und war dabei stets mein Fels in der Brandung. Ohne Dich hätte ich es nicht geschafft. Ich liebe Dich 🐾



## LEBENS LAUF

Stefan Andres

geboren am 22. April 1979 in Greifswald

- 08/1985–08/1997 Grundschule und Gymnasium in Greifswald  
(Leistungskurse Mathematik und Biologie)
- 09/1997–06/1998 Sanitätssoldat der Luftwaffe
- 08/1998–09/1998 Untersuchung von plasmachemisch verändertem Zellkulturpolystyren, Praktikum am "Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik" an der E.-M.-Arndt Universität Greifswald
- 10/1998–02/2001 Grundstudium und Vordiplom, "Angewandte Naturwissenschaft" an der TU-Bergakademie Freiberg
- 10/1999–08/2000 Assistent an der Fakultät für Mathematik und Informatik an der TU-Bergakademie Freiberg
- 02/2000–06/2004 Mitglied der Studienkommission des Studienganges "Angewandte Naturwissenschaft"
- 02/2001–11/2001 Studium Physik, Mathematik und Philosophie an der LaTrobe University Melbourne, Australien
- 11/2001–02/2002 Untersuchung der funktionellen Gruppen von Epoxyharzen mittels XPS am "Centre for Materials and Surface Science" an der LaTrobe University Melbourne, Australien
- 04/2002–06/2004 Hauptstudium "Angewandte Naturwissenschaft" (Angewandte Physik und Chemie) mit der Vertiefung "Stoffe der Mikroelektronik" an der TU-Bergakademie Freiberg
- 02/2003–04/2003 Studienarbeit am Hahn-Meitner-Institut Berlin, "Aufbau und Inbetriebnahme einer ECR-Plasmaquelle"
- 09/2003–06/2004 Diplomarbeit am Hahn-Meitner-Institut Berlin, "Elektronische Struktur und Morphologie der InSe-terminierten Si(111)-Oberfläche"
- seit 07/2004 Promotion am Hahn-Meitner-Institut Berlin  
Dissertationstitel: "Elektronische Eigenschaften und Morphologie MOMBE-gewachsener ZnO-Schichten"



# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, die Dissertation  
selbständig und nur unter Verwendung  
der angegebenen Hilfen und Hilfsmittel  
angefertigt zu haben.

Berlin, den

---

(Stefan Andres)